

MESTRADO INTEGRADO EM ENGENHARIA DO AMBIENTE 2013/2014

***Avaliação do processo produtivo e controlo da qualidade do
biodiesel através de espectroscopia de infravermelho com
transformada de Fourier (FT-IR)***

Isabel Sofia Baptista Lourenço

Dissertação submetida para obtenção do grau de

MESTRE EM ENGENHARIA DO AMBIENTE

Presidente de Júri: Cidália Maria de Sousa Botelho

Professora Auxiliar do Departamento de Engenharia Química da Faculdade de
Engenharia da Universidade do Porto

Orientador Académico: Joana Maia Moreira Dias

Professora Auxiliar Convidada do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de
Materiais da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto

Co-Orientador Académico: Margarida Maria da Silva Monteiro Bastos

Professora Auxiliar do Departamento de Engenharia Química da Faculdade de
Engenharia da Universidade do Porto

“Procura deixar o mundo um pouco melhor do que o encontraste”

Baden Powell

Agradecimentos

Foram vários os intervenientes que de formas muito distintas contribuíram para o sucesso e concretização deste projeto. A todos eles agradeço muito respeitosamente.

Gostaria de agradecer à Fundação para a Ciência e Tecnologia dos fundos fornecidos pelo FEDER através do programa COMPETE - Programa Operacional Fatores de Competitividade e de fundos nacionais através dos projetos *NORTE-07-0124-FEDER-000025* e *Pest-C/EQB/UI0511 projects* (LEPABE).

À minha orientadora, professora Joana Dias, quero primeiramente agradecer por me dar a oportunidade de realizar este projeto, mas também pelo acompanhamento diário e transmissão de conhecimentos, tendo sido para mim um exemplo de dedicação e trabalho. Agradeço também à professora Margarida Bastos, pelo apoio e disponibilidade sempre que solicitada.

Um agradecimento especial a todos os que me acompanharam ao longo destes 5 anos, com os quais aprendi muito, pois tornaram esta caminhada extraordinária. Agradeço ao André Gouveia e ao Francisco Portugal, que, ao partilharem o laboratório comigo, me auxiliaram ao longo deste trabalho, sempre com amizade e boa disposição. Dedico uma palavra de apreço aos meus amigos Ana Carneiro, Ana Silva, Diogo Marques, Nuno Silva, Tatiana Teixeira e em especial à Inês Ribeiro por todos os momentos de superação e de verdadeira amizade partilhada. À Raquel Dias e à Rita Martins, agradeço por todos estes anos de amizade incondicional. Agradeço também ao Renato Rodrigues, com quem aprendi muito e me fez acreditar em mim, principalmente nos momentos mais difíceis.

Agradeço ao Agrupamento 854 – Leça de Balio, por me fazer crescer como pessoa e me deu as ferramentas necessárias para encarar as adversidades, com um sentimento de superação e entreaajuda, sem nunca esquecer os valores que em mim foram incutidos.

Quero também destacar um agradecimento muito especial aos meus pais, que sempre me apoiaram nos caminhos que escolhi, mesmo que não os compreendessem, e que todos os dias se esforçam para que eu possa estudar e crescer, seguindo as minhas ambições. Obrigada por tudo. Agradeço também à minha irmã, que apesar de estar longe, tem a capacidade única de me compreender.

Resumo

O biodiesel apresenta um vasto leque de benefícios económicos, sociais e ambientais, destacando-se a sua origem renovável, elevada biodegradabilidade e baixa emissão de poluentes, quando comparado ao petrodiesel. O biodiesel pode ser comercializado na sua forma pura ou diluída com petrodiesel, sendo que, em Portugal, o limite de diluição de biodiesel em petrodiesel é de 7% (V/V). Este biocombustível tem de estar de acordo com as especificações presentes na EN14214 que impõe que a sua pureza, (teor de ésteres metílicos de ácidos gordos – FAME), seja igual ou superior a 96,5% (m/m). O método de referência atualmente utilizado, a cromatografia gasosa, induz uma análise morosa e economicamente dispendiosa. A espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR) surge neste contexto como um método instrumental expedito e acessível na determinação da pureza do biodiesel.

Neste trabalho foi estudado um método de quantificação do teor de FAME utilizando espectroscopia de infravermelho. A validação e calibração do método foi realizada utilizando, paralelamente, cromatografia gasosa para determinação do teor de FAME tendo em conta os requisitos normativos atuais. Foram realizados 3 ensaios de transesterificação com óleo de girassol, usando metanol e hidróxido de sódio (como catalisador), e diferentes condições reacionais, de modo a recolher amostras com diferentes teores de FAME, e avaliar a aplicabilidade do método para controlo do processo produtivo. Adicionalmente realizaram-se estudos com misturas de biodiesel com óleo de soja e com óleo de girassol. Paralelamente estudou-se também a quantificação de biodiesel numa mistura com petrodiesel.

A medição com espectroscopia de infravermelho foi realizada numa gama de varrimento entre 4000-650 cm^{-1} , com uma resolução espectral de 4 cm^{-1} e uma acumulação de 54 *scans*. Os picos detetados para calibração localizam-se, no espectro do biodiesel, aos 1742, 1436, 1196 e 1170 cm^{-1} e, no espectro do óleo, aos 1097 e 965 cm^{-1} . De entre as zonas do espectro que melhor permitiram a calibração obteve-se uma precisão de 90,0% pela análise da evolução do pico aos 965 cm^{-1} e 96,1% do pico aos 1097 cm^{-1} . O melhor resultado foi obtido utilizando o pico do espectro de absorção do óleo localizado aos 1097 cm^{-1} . O método otimizado permitiu realizar a análise quantitativa do teor de FAME com uma precisão superior a 97,4% para concentrações superiores a 20%. Na deteção do biodiesel no petrodiesel, pela análise do pico de absorção do biodiesel localizado aos 1742 cm^{-1} , foi possível determinar a percentagem mássica de biodiesel com uma precisão entre 96,2 e 99,8%.

Palavras-chave: *biodiesel, espectroscopia de infravermelho; FT-IR, transesterificação; petrodiesel.*

Abstract

Biodiesel has a wide range of economic, social and environmental benefits, from which its renewable origin, biodegradability and low emissions compared to petrodiesel are highlighted. Biodiesel is commercialized in its pure form or diluted with petrodiesel. In Portugal, the dilution limit of biodiesel in petrodiesel is 7% (V/V). The biofuel must comply with the specifications in the EN14214 which requires that its purity (fatty acid methyl esters- FAME), is equal to or greater than 96.5% (w/w). The reference method currently used, gas chromatography, induces a time-consuming and expensive analysis. Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR) emerges in this context as a fast and accessible instrumental method for determining the purity of biodiesel.

In this work, a method to quantify the content of FAME using infrared spectroscopy was studied. Validation and calibration was performed using gas chromatography for determination of FAME taking in account the current regulatory requirements. Three transesterification experiments were performed using sunflower oil, methanol and sodium hydroxide (as catalyst), under different reaction conditions, in order to obtain samples with different levels of FAME content and to evaluate the applicability of the method to control the production process. Further studies were performed with mixtures of biodiesel with sunflower oil and with soybean oil. It was also studied the biodiesel quantification in biodiesel-petrodiesel blends.

The infrared spectroscopy analyses were performed on a scanning range of 4000-650 cm^{-1} , at 4 cm^{-1} spectral resolution and 54 scans. The peaks detected for calibration are located at 1742, 1436, 1196 and 1170 cm^{-1} , in the biodiesel spectrum, and at 1097 and 965 cm^{-1} in the oil spectrum. Among the spectra regions selected for monitoring the transesterification, the peak at 965 cm^{-1} allowed obtaining a 90.0% accurate calibration and with the peak at 1097 cm^{-1} a 96.1% accuracy was obtained. The best result was obtained using the peak at 1097 cm^{-1} from the oil spectrum. The optimized method for the quantitative analysis of FAME content allowed an accuracy higher than 97.4% for concentrations above 20% (w/w). The detection of biodiesel blended in petrodiesel was determined by analyzing the absorption peak located at 1742 cm^{-1} from the biodiesel spectrum. This method allowed an accuracy between 96.2% and 99.8%.

Keywords: *biodiesel, infrared spectroscopy; FT-IR, transesterification; petrodiesel.*

Índice

1. Introdução	1
1.1. Energia	1
1.1.1. Potencial dos Biocombustíveis	3
1.2. Biodiesel	4
1.2.1. Biodiesel no Mundo	4
1.2.2. Biodiesel em Portugal	5
1.2.3. Vantagens e Desvantagens do Biodiesel	6
1.3. Produção de Biodiesel	8
1.3.1. Matérias-primas para a produção de biodiesel	9
1.3.2. Transesterificação	9
1.4. Controlo da qualidade	12
1.4.1. Teor de FAME	14
1.5. Espectroscopia de Infravermelho	15
1.5.1. Processo de absorção do Infravermelho	16
1.5.2. Modos vibracionais	17
1.5.3. Espectrofotómetro de Infravermelho	18
1.5.4. Análise do espectro	20
2. Estado da Arte	23
3. Relevância do estudo	27
4. Objetivos	29
5. Metodologia	31
5.1. Matéria-Prima	31
5.2. Produção de Biodiesel	31
5.2.1. Condições reacionais e amostragem	31
5.2.2. Produção de Biodiesel	34
5.2.3. Amostragem	36
5.2.4. Purificação	36

5.3. Cromatografia Gasosa	38
5.4. Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR)	40
5.4.1. Análise qualitativa dos espectros	41
5.4.2. Retas de calibração	41
6. Resultados e Discussão	43
6.1. Rendimento em produto	43
6.2. Teor de FAME por Cromatografia Gasosa	44
6.2.1. Monitorização da Transesterificação	44
6.2.2. Biodiesel presente no petrodiesel	46
6.3. Teor de FAME por Espectroscopia de Infravermelho	46
6.3.1. Mistura de biodiesel com óleo de soja	46
6.3.2. Transesterificação com óleo de girassol	50
6.3.3. Mistura de Biodiesel com Óleo Girassol	60
6.3.4. Mistura de Biodiesel com Petrodiesel	64
7. Conclusões	69
8. Desenvolvimentos Futuros	70

Índice de Figuras

Figura 1 - Abastecimento de Energia Primária no Mundo. (“IEA - Map Energy Indicators” 2014)	3
Figura 2 - Produção de biodiesel no Mundo entre 2007 e 2011.(“International Energy Statistics - EIA” 2014).....	5
Figura 3 - Representação esquemática da reação de transesterificação, utilizando metanol (Adaptado de Mittelbach and Remschmidt 2006).	10
Figura 4 - Reação de saponificação (Adaptado de Bailer & Huber, 1991).....	10
Figura 5 - Cinética da reação de transesterificação. (●) ésteres metílicos; (■) glicerol; (Δ) triglicerídeos; (X) diglicerídeos; (□) monoglicerídeos (Adaptado de Nouredini, 1997).	11
Figura 6- Processo de produção em batch (Adaptado de Van Gerpen 2004).	12
Figura 7 - Representação esquemática do espectro eletromagnético. (Adaptado de Pavia et al., 2008).....	15
Figura 8 - Zonas de absorção de algumas ligações (Adaptado de Pavia et al., 2008).....	16
Figura 9 - Representação esquemática dos modos de vibração das moléculas que dão origem a absorções de radiação infravermelha. (Adaptado de Pavia et al., 2008).....	17
Figura 10 - Esquema do sistema ótico do espectrofotómetro de infravermelho FT (Adaptado de Jasco, 2010).....	19
Figura 11 – Percurso realizado pela radiação através da célula de ATR [Adaptado de (Stuart, George, and McIntyre 1996)].....	19
Figura 12 - Espectro do biodiesel.....	20
Figura 13 - Cálculo da altura de um pico considerando uma ou duas bases de referência (Adaptado de Jasco, 2010).....	21
Figura 14 - Óleo utilizado na transesterificação	31
Figura 15- Reator e montagem experimental. 1) Condensador; 2) Agulha para recolha de amostras; 3) Termómetro; 4) Tubuladora para adição da solução de metanol com catalisador; 5) Placa de agitação magnética; 6) Controlador da temperatura do banho; 7) Banho termostático.....	35
Figura 16 - Decantação do biodiesel e do glicerol. a) Início da decantação; b) Fim da decantação.....	35
Figura 17 - Amostras em banho de água fria e gelo.	36
Figura 18 - a) Ampola de decantação com solução ácida e mistura reacional; b) ampola de decantação com biodiesel purificado, água e metanol residual.	37

Figura 19 - a) Evaporador Rotativo; b) amostra antes da evaporação da água e metanol residual; c) amostra de biodiesel purificado.....	37
Figura 20 - Cromatógrafo e aquisição de dados.....	38
Figura 21 - Cromatograma exemplo (Ésteres metílicos presentes no biodiesel de óleo de girassol; C17:0 – padrão interno).....	39
Figura 22- Espectrofotómetro Jasco FT/IR 2100 e sistema de aquisição de dados.....	40
Figura 23 - Célula de ATR-FT-IR.....	41
Figura 24 - Representação de várias linhas de base possíveis de considerar [Adaptado de Jasco, 2010).....	42
Figura 25 - Gráfico da evolução do teor de FAME ao longo do tempo para os 3 ensaios de transesterificação.	45
Figura 26 - Conjunto de espectros obtidos por FT-IR das amostras de diferentes concentrações de biodiesel.....	47
Figura 27 - Espectros de óleo de soja e de biodiesel e picos selecionados para calibração.....	48
Figura 28 - Ligações selecionadas para quantificação e respetivos números de onda (Adaptado de Indiana University, 2014).....	49
Figura 29 - Espectros de óleo girassol e de biodiesel e respetivos picos selecionados para realização de retas de calibração (1436, 1196, 1097 e 965 cm^{-1}).....	52
Figura 30 - Diferença entre cortes de um pico considerando 1 ou 2 bases de referência....	53
Figura 31 - Reta de calibração obtida a partir do pico localizado ao número de onda 965 cm^{-1} (2 bases).....	56
Figura 32 - Reta de calibração obtida a partir do pico localizado ao número de onda 1097 cm^{-1} (1 base).....	56
Figura 33 - Reta de calibração obtida a partir do pico localizado ao número de onda 1097 cm^{-1} (2 bases).....	57
Figura 34- Relação entre os valores obtidos por cromatografia gasosa e espectroscopia de infravermelho obtidos pela variação do pico aos 1097 cm^{-1}	59
Figura 35 - Reta de calibração obtida pela variação da intensidade do pico de absorção a 965 cm^{-1}	61
Figura 36 - Reta de calibração obtida pela variação da intensidade do pico de absorção a 1097 cm^{-1}	61
Figura 37 - Reta de calibração obtida pela variação da intensidade do pico de absorção a 1196 cm^{-1}	61
Figura 38 - Reta de calibração obtida pela variação da intensidade do pico de absorção a 1436 cm^{-1}	61

Figura 39 - Relação entre valores reais e obtidos pela calibração obtida através de amostras retiradas ao longo da reação e as obtidas pela mistura de óleo e biodiesel pela monitorização do pico aos 1097 cm^{-1}	63
Figura 40 - Espectro de absorção de biodiesel e petrodiesel e picos selecionados para calibração (1742 , 1436 e 1170 cm^{-1}).	65
Figura 41 - Reta de calibração obtida pela variação da intensidade do pico de absorção a 1170 cm^{-1} em misturas de biodiesel com petrodiesel.	66
Figura 42 - Reta de calibração obtida pela variação da intensidade do pico de absorção a 1436 cm^{-1} em misturas de biodiesel com petrodiesel.	66
Figura 43 - Reta de calibração obtida pela variação da intensidade do pico de absorção a 1742 cm^{-1} em misturas de biodiesel com diesel.	66
Figura 44 - Relação entre os valores reais e os obtidos por espectroscopia de infravermelho na deteção da concentração mássica de biodiesel na mistura com petrodiesel.	68

Índice de Tabelas

Tabela 1 – Redução das emissões de gases com efeito de estufa resultantes da produção de biodiesel proveniente de várias matérias-primas	7
Tabela 2 - Especificações gerais aplicáveis e métodos de ensaio segundo a EN 14214.....	13
Tabela 3 - Valores de absorção de radiação de infravermelho de algumas ligações.....	20
Tabela 4 – Compilação de informação relativa a processos de produção de biodiesel por diferentes autores para posterior monitorização utilizando espectroscopia de infravermelho.....	25
Tabela 5 - Compilação de informação relativa ao método instrumental de espectroscopia de infravermelho.....	26
Tabela 6 - Condições da transesterificação para os 3 ensaios realizados.....	32
Tabela 7 - Plano de amostragem utilizado no 1º ensaio de transesterificação.....	33
Tabela 8 - Plano de amostragem realizado no 2º e 3º ensaio.....	33
Tabela 9 - Características de transesterificação.....	34
Tabela 10 – Condições operatórias da cromatografia gasosa.....	39
Tabela 11 - Resultados do rendimento em produto.....	43
Tabela 12 - Resultados obtidos por Cromatografia Gasosa nas três reações de transesterificação.....	44
Tabela 13 - Composição dos FAME em cada ensaio de transesterificação.....	45
Tabela 14 - Características das retas obtidas.....	49
Tabela 15 - Picos detetados nos espectros de óleo de girassol e biodiesel e caracterização do movimento vibracional.....	51
Tabela 16 – Teor de FAME (% m/m) obtido por CG e por FT-IR utilizando as retas de calibração geradas a partir dos diferentes picos de mistura de biodiesel de soja com óleo de soja (1436, 1196 e 1097 cm ⁻¹).....	53
Tabela 17 – Comparação do teor de FAME (%) obtido pela monitorização do pico aos 1436 cm ⁻¹ considerando diferentes formas de manipulação do espectro.....	54
Tabela 18 - Picos selecionados para realizar as retas de calibração e respetivas zonas de corte.....	55
Tabela 19 - Retas de calibração obtidas para quantificação do teor de FAME (%).	56
Tabela 20 - Resultados do teor de FAME (% m/m) por FT-IR pela monitorização dos picos localizados a 965, 1097, 1196 e 1436 cm ⁻¹ , considerando 1 e 2 bases de referência para o seu corte.....	58

Tabela 21 - Valores obtidos por cromatografia gasosa e valores obtidos por FT-IR a partir da monitorização do pico aos 1097 cm ⁻¹ considerando 2 bases de referência.....	59
Tabela 22 - Percentagem de Biodiesel misturado com óleo girassol para calibração e validação.	60
Tabela 23 - Valores obtidos de teor mássico de FAME (%) para as amostras de validação.	62
Tabela 24 - Resultados do teor de FAME (% m/m) obtidos por FT-IR, pela monitorização dos picos localizados a 965, 1097, 1196 e 1436 cm ⁻¹ , resultantes da mistura de biodiesel com óleo de girassol a diferentes proporções.	63
Tabela 25 - Percentagem de Biodiesel misturado no petrodiesel para calibração e validação.	64
Tabela 26 - Picos detetados nos espectros de biodiesel e petrodiesel e caracterização do movimento vibracional.	65
Tabela 27 - Retas de calibração obtidas para quantificação de biodiesel (% m/m) na mistura com petrodiesel.....	66
Tabela 28 - Resultados obtidos para a concentração mássica de biodiesel na mistura com petrodiesel obtido pelas 3 retas de calibração (1170, 1436 e 1742 cm ⁻¹)	67

Notação

ANN – *Artificial Neural Networks* (Redes Neurais Artificiais)

APPB – Associação Portuguesa de Produtores de Biodiesel

ATR - *Attenuated Total Reflectance* (Refletância Total Atenuada)

ATR-FT-IR – *Attenuated Total Reflectance Fourier Transform Infrared Spectroscopy* (Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier de Refletância Total Atenuada)

CLS – *Classical Least Squares* (Regressão dos Mínimos Quadrados)

DG – Diglicerídeos

FAME – *Fatty acid methyl esters* (Ésteres Metílicos de Ácidos Gordos)

FT – *Fourier Transform* (Transformada de Fourier)

FT-IR – *Fourier Transform Infrared Spectroscopy* (Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier)

FT-NIR – *Fourier Transform Near Infrared* (Espectroscopia de Infravermelho Próximo)

CG – Cromatografia Gasosa

GEE – Gases com Efeito de Estufa

HPLC – *High Performance Liquid Chromatography* (Cromatografia Líquida de Elevada eficiência)

IV – Infravermelho

MG – Monoglicerídeos

MS – *Mass Spectroscopy* (Espectroscopia de Massa)

PAH – *Polycyclic aromatic hydrocarbon* (hidrocarbonetos aromáticos policíclicos)

PLS – *Partial Least Squares* (regressão por mínimos quadrados parciais)

r^2 – Coeficiente de determinação

TG – Termogravimetria

TG – Triglicerídeos

UV – Ultravioleta

1. Introdução

1.1. Energia

“Energy is one of the essential needs of a functional society.” (Tester et al. 2005)

Desde sempre que o Homem depende da energia. Inicialmente dependeu da energia dos alimentos e do calor. Depois, ao desenvolver capacidades intelectuais conseguiu superar os seus limites físicos criando utensílios e ferramentas e procurando utilizar energia fora do seu próprio corpo (domesticando animais e criando utensílios para agricultura por exemplo). Posteriormente, as estruturas familiares e agrupamentos sociais iniciaram a troca de bens, trocando inclusive matéria-prima para gerar energia como madeira, carvão e turfa. Estas matérias-primas eram geralmente utilizadas para aquecimento, confeção de alimentos e fusão de metais, por exemplo. Foram depois desenvolvidas ainda técnicas de aproveitamento de outras formas de energia, como a energia do vento e da água (moinhos e barcos à vela), e consequentemente o Homem começou a alterar o meio ambiente onde se inseria (Vaclav Smil 1994).

Na era moderna, e com a Revolução Industrial do séc. XIX, surgiu a forma mais revolucionária de geração de energia até então desenvolvida, a máquina a vapor, sendo o símbolo icónico da industrialização, proliferação das cidades e aumento da população mundial. A partir desse momento foi possível aumentar a independência do Homem face à energia gerada pelos recursos naturais. O desenvolvimento de novas tecnologias conduziu a uma melhoria na produção de eletricidade através de combustíveis fósseis, aparecimento de grandes centrais térmicas, desenvolvimento da energia hídrica e de energia nuclear, entre outras fontes de energia. Constatou-se, posteriormente, que a utilização e produção desmedida de energia levariam a impactos negativos no ambiente e na saúde pública (Vaclav Smil 1994).

A Energia tornou-se uma das questões fundamentais da atualidade e motor do desenvolvimento, da qualidade de vida, economia e cultura de um país. Os combustíveis fósseis, como carvão, petróleo e gás natural, são a principal fonte primária de energia utilizada atualmente. Formados por matéria orgânica armazenada ao longo de milhões de anos, os combustíveis fósseis tornaram-se a base do desenvolvimento económico no último século. No entanto, estes são recursos finitos que provocam danos irreversíveis no ambiente. O petróleo é a principal fonte de combustível utilizada nos transportes. Uma vez extraído das reservas subterrâneas, o petróleo bruto é processado em refinarias de modo

a produzir óleos, petrodiesel, gasolina, gás liquefeito de petróleo e outros produtos como pesticidas, fertilizantes, produtos farmacêuticos e plásticos. Os Estados Unidos da América são os líderes mundiais do consumo de petróleo. O negócio do petróleo acarreta grandes problemas ambientais e a grande dependência mundial do petróleo principalmente para o sector dos transportes dificulta a redução do seu consumo. Para além disso, a degradação ambiental causada pela sua extração e eventuais derrames, assim como a emissão de poluentes gasosos, gerados pela combustão dos seus combustíveis derivados, dão origem a graves problemas de saúde pública, principalmente a nível do sistema respiratório, e a um aumento de gases com efeito de estufa (GEE) na atmosfera. De facto, o petróleo é responsável por 40% do GEE emitidos nos EUA. Estes gases estão altamente relacionados com o fenómeno de aquecimento global, uma vez que absorvem a radiação ultravioleta (UV) emitida pela Terra e emitem radiação infravermelho (IV) de volta para o planeta. São exemplo de gases com efeito de estufa emitidos pela combustão de combustíveis fósseis, os óxidos de azoto (NO_x) e o dióxido de carbono (CO_2) (“Fossil Fuels | EESI” 2014).

No entanto, por todo o mundo evidenciam-se grandes disparidades relativamente à utilização e produção de energia de origem fóssil, sendo que os países mais ricos consomem uma fração muito elevada enquanto países mais empobrecidos não conseguem superar as suas necessidades. Pelo que se pode verificar na Figura 1, os países com maior abastecimento de energia primária, maioritariamente petróleo, são países mais desenvolvidos, como os Estados Unidos da América e os países da Europa, ou países que atravessam um forte processo de industrialização, como a China. Assim, em muitos países em desenvolvimento irá aumentar a carência de combustíveis líquidos para transporte, indústria e geração de eletricidade. A Índia, por exemplo, importa grandes quantidades de combustíveis líquidos e está dependente de fontes de energia externas. Uma vez que o petróleo, para produção de combustíveis, é um recurso não renovável, a sua escassez é um problema. O aumento da incerteza relacionado com a sua contínua extração faz também aumentar a procura de petróleo como forma de precaução, resultando num aumento imediato no preço dos combustíveis (Alquist and Kilian 2010). Devido à situação económica atual, a única solução para substituir a quantidade de petróleo importado do mercado é produzir uma solução alternativa (Tester et al. 2005).

A humanidade é agora forçada a investigar e compreender todas as problemáticas relacionadas com o ambiente, economia e sustentabilidade no mundo. A revolução energética tem vindo a ser realizada no sentido do desenvolvimento de energias obtidas de fontes renováveis.

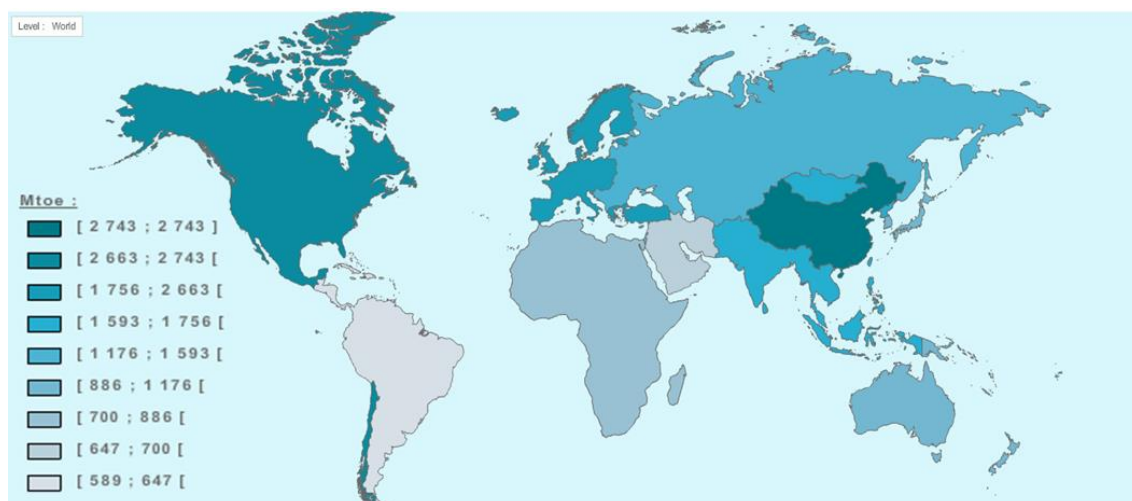


Figura 1 - Abastecimento de Energia Primária no Mundo. ("IEA - Map Energy Indicators" 2014)

A biomassa representa um recurso renovável de carbono abundante para a produção de bioenergia e biomateriais. Os avanços nas áreas de genética, biotecnologia, química do processo e engenharia levam a um novo conceito de conversão de biomassa renovável em combustíveis e outros produtos (Ragauskas et al. 2006). Relacionado com a grande dependência energética dos combustíveis fósseis, surgiu o crescente interesse nos biocombustíveis. Os biocombustíveis com maior expressão mundial são o bioetanol (substituto da gasolina produzido através de culturas cerealíferas ou açucareiras), o biogás (utilizado em veículos adaptados, produzido por degradação anaeróbia da biomassa) e o biodiesel (substituto do gásóleo, produzido a partir de óleos vegetais e gorduras animais). Estes têm-se expandido nos mercados existentes dos combustíveis fósseis (gasolina e petrodiesel) (Vertès et al. 2010).

1.1.1. Potencial dos Biocombustíveis

Segundo o Decreto-Lei nº62/2006 (que transpõe a Diretiva nº 2003/30/CE), designa-se por biocombustível o "combustível líquido ou gasoso para transportes, produzido a partir de biomassa". Apesar deste listar dez tipos de biocombustíveis, os que apresentam maior expressão são o bioetanol, o biogás e o biodiesel. Considera-se que os biocombustíveis oferecem um vasto leque de benefícios, que coincidem com princípios de sustentabilidade, uma vez que a sua combustão emite menos gases com efeito de estufa e não existe o risco de escassez do recurso, dado que é renovável (Demirbas 2008).

A preocupação generalizada com o aquecimento global impulsionou a procura de energias alternativas com baixa emissão de carbono e outros GEE. Neste âmbito, prevê-se que a implementação de projetos de biocombustíveis à escala global possa ajudar a

alcançar as metas relativas a emissões de GEE impostas no Protocolo de Quioto e outras convenções que se seguiram (Vertès et al. 2010).

A base para o mercado do biodiesel é o elevado nível de apoio público, usualmente justificado pela expectativa de benefícios energéticos, económicos e ambientais. O aumento do preço do petróleo e a grande dependência energética dos países do Médio Oriente conduziram também à busca de fontes alternativas de energia. O sector dos transportes é quase completamente dependente de combustíveis fósseis como a gasolina, o gasóleo e combustíveis para aviação (derivados de combustíveis fósseis), o que o torna num sector muito vulnerável a problemas relacionados com oscilações de preço e distribuição do petróleo. Deste modo, estima-se que a produção de biocombustíveis seja uma oportunidade de diversificar as fontes de energia no setor e assim diminuir a importação e dependência de combustíveis fósseis.

O biocombustível é possivelmente um meio de satisfazer as necessidades energéticas crescentes em países em desenvolvimento. Devido a uma elevada produtividade de culturas em regiões e sub-regiões tropicais, a produção de biomassa pode ter grande potencial em áreas rurais, o que pode facilitar o desenvolvimento sustentável nestas regiões (Vertès et al. 2010).

1.2. Biodiesel

1.2.1. Biodiesel no Mundo

Designa-se por biodiesel o “éster metílico produzido a partir de óleos vegetais ou animais com qualidade de combustível para motores diesel, para utilização como biocombustível” (Decreto-Lei nº62/2006). Não existe apenas um método para a sua produção, nem só uma matéria-prima que lhe dê origem (Mittelbach and Remschmidt 2006).

Apesar de o seu estudo mais intensivo ser relativamente recente, sabe-se que em 1900 Rudolf Diesel apresentou um protótipo de um motor que trabalhava a óleo de amendoim na *World's Exhibition* em Paris (Mittelbach and Remschmidt 2006). No entanto, vários desafios tiveram de ser superados para conseguir obter o biodiesel com a qualidade que conhecemos na atualidade. A viscosidade dos óleos vegetais pode ser dez ou vinte vezes superior à dos combustíveis fósseis e o seu ponto de inflamação é também extremamente elevado. Este tipo de problemas seria resolvido ao se adaptar um motor de petrodiesel a um motor de óleo vegetal ou ao se adaptar o biocombustível a um motor de petrodiesel. A primeira solução deu origem aos motores de óleos vegetais, irrelevantes

comercialmente, pelo que a estratégia que permaneceu foi a alteração dos óleos vegetais (Mittelbach and Remschmidt 2006).

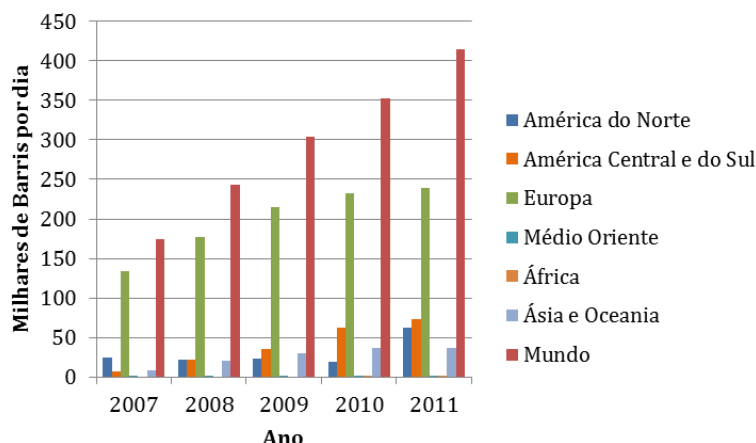


Figura 2 - Produção de biodiesel no Mundo entre 2007 e 2011 ("International Energy Statistics - EIA" 2014).

Atualmente, o biodiesel é produzido e comercializado em vários países do mundo, podendo ser usado na sua forma pura ou em mistura com petrodiesel (na maior parte dos casos). Recentemente, o mercado do biodiesel cresceu consideravelmente, o que se deve principalmente a programas de incentivo à sua utilização. A Figura 2 apresenta a produção de biodiesel em todo o mundo. Para além de se verificar um aumento crescente ao longo dos anos, é importante constatar que os países que mais produzem biodiesel são os europeus.

A Comissão Europeia adotou novas regras relativamente ao apoio público a projetos no domínio do ambiente e da energia que irão ajudar os estados membros a alcançar os objetivos climáticos até 2020. Nomeadamente, a Norma do Gasóleo (EN590) foi alterada de modo a permitir a incorporação de 7% (V/V) de biodiesel no gasóleo e prevê-se que em 2020 seja obrigatório a incorporação de 10% do biocombustível. Estudos defendem que sem apoios por parte da União Europeia, a indústria do biodiesel seria insustentável e que essa pode ser uma realidade no futuro. Apela ainda aos governos que removam o apoio ao consumo e produção de biodiesel que utilize matéria-prima que possa entrar em conflito com necessidades alimentares (Charles et al. 2013).

1.2.2. Biodiesel em Portugal

Acompanhando a tendência mundial e europeia, também em Portugal nasceram vários projetos de produção de biodiesel. Os principais produtores juntaram-se e formaram a Associação Portuguesa de Produtores de Biodiesel (APPB). Esta associação,

para além de promover a utilização do biocombustível, tem também como objetivo assistir e apoiar tecnicamente os organismos oficiais a implementar as diretivas europeias sobre Energias Renováveis e Créditos de Carbono (“APPB” 2014).

A incorporação de biodiesel no gasóleo comercializado a nível nacional nos anos de 2010, 2011 e 2012 foi de 7,55%, 6,99% e 6,47%, respetivamente (“APPB” 2014). No entanto, APPB considera que existem alguns entraves à proliferação do seu produto, nomeadamente barreiras técnicas, fiscais e relacionadas com o mercado (“APPB” 2014). Por exemplo, a EN 590 aceita que apenas se incorpore 7% do biocombustível se este estiver de acordo com a EN 14214 e o governo português retirou a isenção fiscal parcial de 28 cêntimos por litro de que usufruía o biodiesel. Assim, para atingir as metas das energias renováveis nos transportes será necessário realizar alterações nas normas europeias e na fiscalização.

1.2.3. Vantagens e Desvantagens do Biodiesel

O biodiesel surge como uma solução alternativa ambientalmente favorável quando comparada ao petrodiesel. No entanto, para o ser realmente, o biocombustível deve apresentar um balanço energético positivo, apresentar benefícios ambientais, ser economicamente eficiente e ter a capacidade de poder ser produzido em grande escala sem colocar em causa as reservas alimentares (Hill et al. 2006).

Realizando o balanço energético, o biodiesel fornece cerca de 90% mais energia útil que a energia fóssil necessária para a sua produção. Os gases com efeito de estufa emitidos pela sua combustão são reduzidos para 59% dos emitidos por combustão do gasóleo e as suas propriedades físicas e químicas são muito idênticas às do combustível fóssil, pelo que pode ser utilizado nos motores a petrodiesel ou diluído com este. As suas boas propriedades lubrificantes aumentam a eficiência funcional do motor. Uma vez que é composto essencialmente por cadeias simples de hidrocarbonetos, a sua combustão é mais completa (Hill et al. 2006).

O biodiesel é um combustível 100% renovável e biodegradável. Alguns autores consideram que por ser produzido através de óleos de plantas, é um produto de “carbono zero” pois todo o carbono emitido no seu consumo é compensado pela captura de CO₂ nas plantações que lhe dão origem. Enquanto a combustão de 1 kg de gasóleo emite 2,6 kg de CO₂, a combustão de biodiesel emite apenas 1kg CO₂/kg. O biocombustível apresenta também menor emissão de dióxido de enxofre (SO₂), fuligem, hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (PAH) e compostos aromáticos (Bajpai and Tyagi 2006). No entanto, há ainda que considerar as emissões resultantes do cultivo da matéria-prima, processamento e

transporte e distribuição, ou seja, considerar o ciclo de vida do produto. Deste modo, segundo o Decreto-Lei nº 117/2010, o cálculo das emissões gasosas deve ter em consideração as emissões nas diversas fases, que tem lugar até, inclusive, à fase do processo em que é produzido um co-produto. Nomeadamente no caso dos biocombustíveis e biolíquidos (combustíveis líquidos para fins energéticos, com exceção dos destinados aos transportes), todos os co-produtos, incluindo a eletricidade são considerados para efeito deste cálculo. A Tabela 1 apresenta valores de redução de emissões de GEE típicos em função do tipo de biodiesel produzido.

Tabela 1 – Redução das emissões de gases com efeito de estufa resultantes da produção de biodiesel proveniente de várias matérias-primas (Diretiva 2009/28/CE do Parlamento Europeu).

	Redução típica de emissões de gases com efeito de estufa (%)
Biodiesel de colza	45
Biodiesel de girassol	58
Biodiesel de soja	40
Biodiesel de óleo de palma (processo não especificado)	36
Biodiesel de óleo de palma (processo com captura de metano na produção do óleo)	62
Biodiesel de óleo vegetal ou animal residual	88

As principais desvantagens associadas ao biodiesel estão relacionadas com a sua elevada viscosidade, elevado ponto de névoa e de fluidez, emissão de óxidos de azoto (NO_x), perda de eficiência nos motores, compatibilidades com o motor, preço elevado e maior desgaste do motor. Os problemas com o motor incluem deposição de carbono e coque nos injetores, aderência do biodiesel no anel de óleo do pistão e espessamento e gelificação do óleo lubrificante (Demirbas 2008).

Outras desvantagens técnicas estão associadas à incorporação de biodiesel no diesel de origem fóssil, como problemas relacionados com o ponto de congelação quando exposto a ambientes frios, baixa densidade energética e degradação do combustível se armazenado durante um longo período de tempo (Demirbas 2008).

Relativamente a problemáticas económico-sociais, estas dizem respeito ao mercado do biodiesel e à sua produção em grande escala, uma vez que é um produto caro de produzir e portanto terá um preço de aquisição elevado. Alguns autores temem que ao se produzir biodiesel em grande escala se aumente a poluição e desgaste dos solos e se degradem áreas de grande absorção de CO_2 (zonas de floresta). A competição de recursos

vegetais para alimentação e para produção do biocombustível é também visto como uma possível barreira a superar, pelo que muitos investigadores estudam a opção de utilizar matérias-primas não uteis na alimentação humana (Hill et al. 2006).

1.3. Produção de Biodiesel

Consideram-se três processos tradicionais de produção de um produto com características similares ao petrodiesel a partir de triglicerídeos (óleos vegetais ou gorduras animais): a pirólise, a microemulsificação e a transesterificação (Schwab, et al 1987).

A pirólise compreende uma reação de decomposição térmica, na ausência de oxigénio. Este processo resulta na mistura de alcanos, alcenos, alcadienos, aromáticos e ácidos carboxílicos. A mistura torna-se similar ao petrodiesel em vários aspetos, porém, segundo os padrões atuais, a viscosidade torna-se muito elevada e os valores de cinzas e resíduos carbonosos são superiores aos do petrodiesel (Mittelbach and Remschmidt 2006).

A microemulsificação é o processo de formação de dispersões termodinamicamente estáveis de dois líquidos não miscíveis impulsionado por um ou mais surfactantes (tensioativos). Estudos realizados neste campo apontam que não é um processo aconselhável a longo termo para motores a petrodiesel (Pryde 1984; Ziejewski et al. 1984; Schwab, Bagby, and Freedman 1987) por razões similares às da utilização direta de óleos vegetais. A elevada viscosidade e densidade do combustível provoca problemas na sua injeção no motor e a sua queima incompleta leva à formação de coque no motor provocando problemas a médio e longo prazo.

A transesterificação consiste numa reação química entre um triglicerídeo e um álcool, na presença de um catalisador, revelando-se a melhor opção de entre as apresentadas, devido ao seu baixo custo e elevada eficiência. Da reação resulta o biodiesel, quimicamente ésteres de ácidos gordos do álcool utilizado (estequiometricamente cerca de 1 kg de ésteres por kg de triglicerídeos), e glicerol (estequiometricamente cerca de 0,1 kg de glicerol por kg de triglicerídeos). Esta reação foi primeiramente estudada em 1852 por Patrick Duffy mas só em 1898 é que Robert Henriques tornou possível alcançar uma conversão quase completa, reagindo óleo vegetal com metanol na presença de hidróxido de potássio. No entanto, esta reação era principalmente utilizada na indústria das gorduras e do sabão. Apenas em 1941 é que foi publicada, por Bradshaw, uma patente relativa a um método de produção de sabão de elevada qualidade que permitia recuperar glicerol quase isento de água (Bradshaw 1941). Esta patente é ainda referência em várias

instalações de produção de biodiesel em todo o mundo. A esta seguiram-se outras patentes por parte de outros autores relativamente à produção de ésteres de ácidos gordos, porém posteriormente a investigação nesta área estagnou. No início dos anos 80 aumentou novamente o interesse na área, tendo sido realizadas várias conferências e lançados vários documentos, nomeadamente a primeira patente relativa a ésteres metílicos de óleos vegetais como substituto de combustível diesel (Hartman 1980). O termo “biodiesel” surgiu depois, em 1988, num artigo chinês (Wang 1998), tendo sido repetido em literatura científica em 1991 (Bailer and Huber 1991), sendo popularizado posteriormente.

1.3.1. Matérias-primas para a produção de biodiesel

O biodiesel pode ser produzido por um vasto leque de matérias-primas. Inicialmente utilizaram-se óleos vegetais, mas posteriormente verificou-se que o biodiesel pode também ser produzido através de óleos alimentares usados ou óleos/gorduras de origem animal.

Dentro dos óleos vegetais, são muito comumente utilizados o óleo extraído das sementes de soja, colza, girassol, rícino e palma. Porém, podem ser utilizados muitos outros óleos, como por exemplo o extraído das sementes de algodão (Chen et al. 2007) ou óleo de semente de rúcula (Tariq et al. 2011).

Relativamente à gordura animal, já foi produzido biodiesel com base em sebo de vaca, gordura de galinha e até gordura extraída de salmão (Aryee, van de Voort, and Simpson 2009).

O aproveitamento dos óleos alimentares usados tem tido especial interesse pois é uma solução sustentável para este tipo de resíduos (Mittelbach and Remschmidt 2006).

1.3.2. Transesterificação

Como explicado anteriormente, a transesterificação consiste numa reação entre um triglicerídeo e um álcool na presença de um catalisador. A reação global ocorre entre uma mol do triglicerídeo e três de um álcool de cadeia curta (normalmente metanol ou etanol), de modo a formar três mols de éster de ácido gordo do álcool utilizado e uma mol de glicerol. O processo é resultado de uma sequência de três reações reversíveis, nas quais uma mol do triglicerídeo se converte sequencialmente em uma mol de diglicerídeo, depois de monoglicerídeo e finalmente, de glicerol (Figura 3). Em cada etapa deste processo uma mol de álcool é consumida e é formada uma mol de éster.

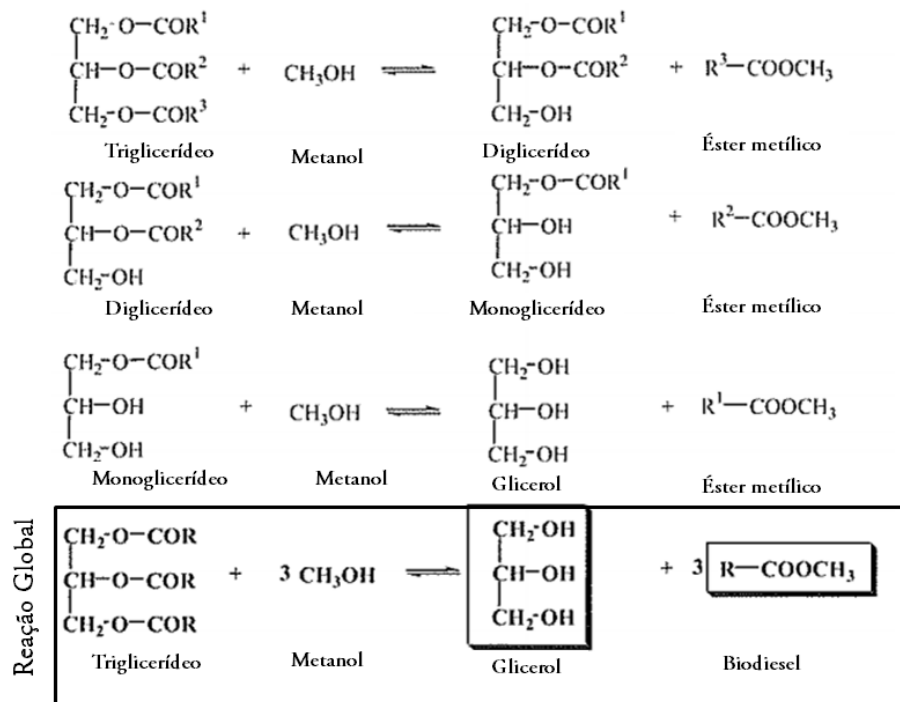


Figura 3 - Representação esquemática da reação de transesterificação, utilizando metanol (Adaptado de Mittelbach and Remschmidt 2006).

A par da reação de transesterificação, pode ocorrer também a reação de saponificação. A reação de saponificação é um efeito colateral indesejável que se deve à hidrólise dos triglicerídeos, produzindo sabões e consumindo o catalisador (Figura 4). Resultando então na redução do efeito do catalisador, aumento da viscosidade do produto da reação, formação de géis e difícil separação do glicerol (Mittelbach and Remschmidt 2006).

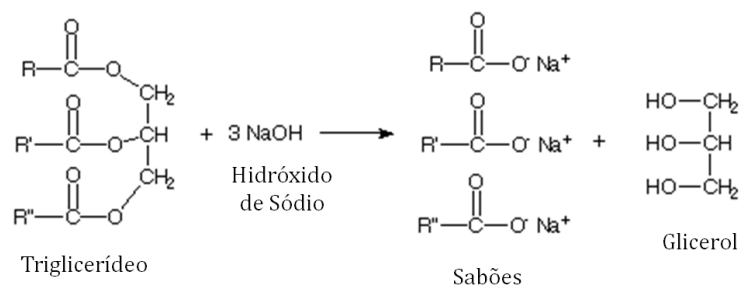


Figura 4 - Reação de saponificação (Adaptado de Bailer & Huber, 1991)

De modo a garantir que a reação seja completa, devido à sua reversibilidade, utiliza-se habitualmente o álcool em excesso. O álcool mais utilizado neste processo é o metanol (CH₃OH), apresentando várias vantagens relativamente a outros álcoois, já que permite alcançar elevadas taxas de conversão do óleo em ésteres e é economicamente favorável. Para além disso, os principais produtos resultantes da transesterificação com metanol,

glicerol e biodiesel, são dificilmente miscíveis, o que facilita a separação das duas fases, no fim da reação (Mittelbach and Remschmidt 2006). À reação utilizando metanol dá-se o nome de metanólise, sendo o processo descrito daqui em diante.

Durante a reação, a concentração de triglicerídeos começa a diminuir e a quantidade de ésteres metílicos de ácidos gordos (FAME) aumenta. A concentração de diglicerídeos e monoglicerídeos aumenta inicialmente, mas como fazem parte de uma sequência de reações, a sua concentração no reator mantém-se sempre muito baixa (Figura 5) (Mittelbach and Remschmidt 2006).

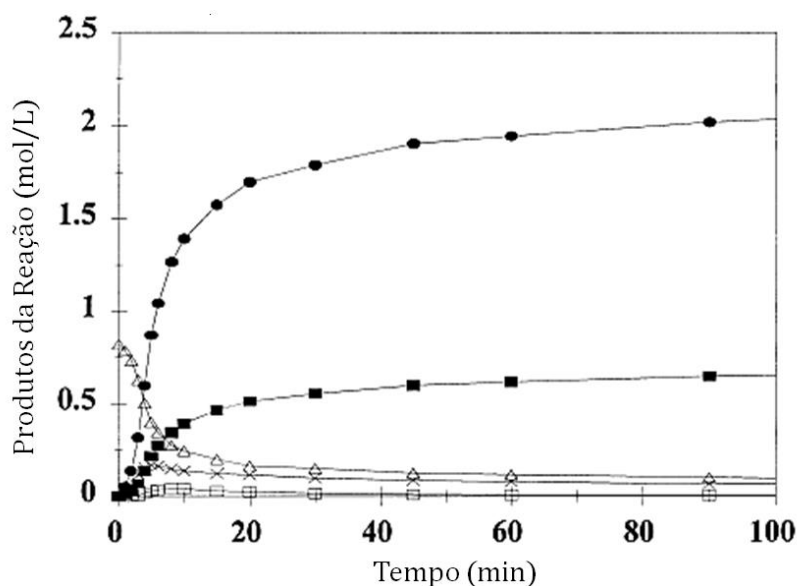


Figura 5 - Cinética da reação de transesterificação. (●) ésteres metílicos; (■) glicerol; (Δ) triglicerídeos; (X) diglicerídeos; (□) monoglicerídeos (Adaptado de Nouredini, 1997).

O processo de produção de biodiesel compreende várias fases. A primeira fase é a reação propriamente dita, após a qual se realiza a separação do glicerol do biodiesel e por fim a purificação do biodiesel. A purificação consiste na remoção do álcool (metanol) em excesso, tanto do glicerol como do biodiesel, seguida de neutralização, lavagem e secagem. O processo descrito é mais comumente realizado em *batch* (Figura 6), no entanto pode ser também realizado em contínuo. Dependendo das características da matéria-prima pode ainda existir uma fase de pré-processamento desta antes da reação.

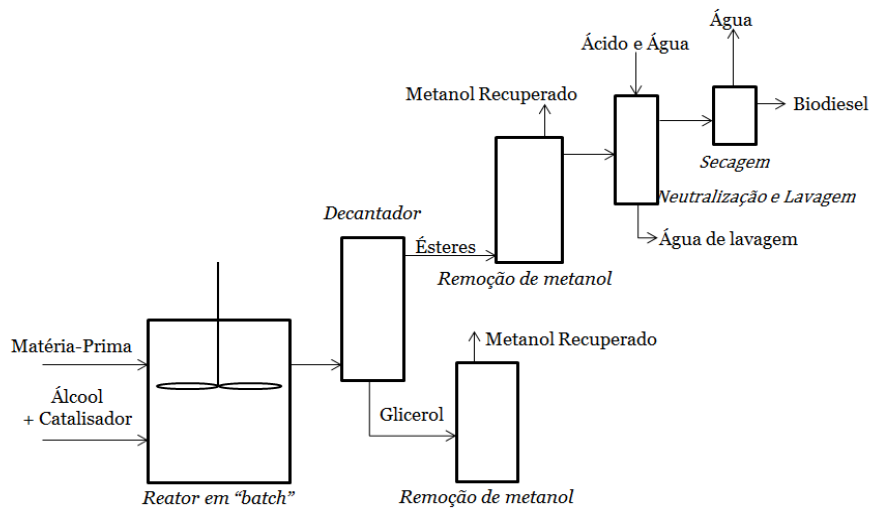


Figura 6- Processo de produção em batch (Adaptado de Van Gerpen 2004).

1.4. Controlo da qualidade

De modo a garantir a qualidade do biodiesel produzido e para que este seja compatível com o motor, é impreterível estabelecer padrões de qualidade, fixar limites para o teor de contaminantes e monitorizar as propriedades do fluido.

A qualidade do biodiesel vai depender da composição dos ésteres metílicos de ácidos gordos (FAME), da sua quantidade e da presença de contaminantes oriundos da matéria-prima, do processo ou formados durante o tempo em que este se encontra armazenado. Os contaminantes podem ser, por exemplo, fósforo e cálcio provenientes da matéria-prima. A existência e quantidade de produtos secundários da produção de biodiesel dependem da eficiência do processo. É possível encontrar juntamente com biodiesel glicerina livre, glicerídeos não reagidos, sabões, álcool e resíduos de catalisador. Assim, para averiguar se o biodiesel produzido apresenta ou não qualidade adequada para ser comercializado e utilizado nos motores é necessário que seja submetido a testes de controlo de qualidade (Lôbo and Ferreira 2009).

Portugal rege-se pelos padrões impostos pela norma europeia EN 14214 do Comité Europeu de Normalização. As especificações gerais e métodos de ensaio aplicáveis ditados pela norma estão presentes na Tabela 2. A par desta norma, existe a norma americana ASTM D6751 da responsabilidade da *American Society for Testing Materials*. Estas normas ditam os valores de vários parâmetros físico-químicos e métodos de ensaio mais relevantes para análise dos FAME, para que este possa ser equiparado ao gasóleo. O objetivo é validar biodiesel para que possa ser utilizado em motores a gasóleo quer no seu estado puro, quer diluído com o combustível fóssil (“Biofuels Legislation in Europe” 2014).

Tabela 2 - Especificações gerais aplicáveis e métodos de ensaio segundo a EN 14214.

Características	Unidade	Limites		Métodos de Ensaio
		Mínimo	Máximo	
Teor de FAME	% (m/m)	96,5	-	EN 14103
Massa volúmica a 15 °C	kg/m ³	860	900	EN ISO 3675 EN ISO 12185
Viscosidade a 40 °C	mm ² /s	3,50	5,00	EN ISO 3104
Ponto de inflamação	°C	101	-	EN ISO 2719 EN ISO 3679
Índice de cetano	-	51	-	EN ISO 5165
Corrosão da lâmina de cobre (3h a 50°C)	classificação	Classe 1		EN ISO 2160
Estabilidade à oxidação (a 110 °C)	h	8,0	-	EN 14112 EN 15751
Índice de acidez	mg KOH/g	-	0,50	EN 14104
Índice de iodo	g iodo/100g	-	120	EN 14111 EN 16300
Éster metílico do ácido linoleico	% (m/m)	-	12,0	EN 14103
Ésteres metílicos polinsaturados (Ligações duplas ≥4)	% (m/m)	-	1,00	EN 15779
Teor de metanol	% (m/m)	-	0,20	EN 14110
Teor de monoglicéridos	% (m/m)	-	0,70	EN 14105
Teor de diglicéridos	% (m/m)	-	0,20	EN 14105
Teor de triglicéridos	% (m/m)	-	0,20	EN 14105
Glicerol Livre	% (m/m)	-	0,02	EN 14105 EN 14106
Glicerol total	% (m/m)	-	0,25	EN 14105
Teor da água	mg/kg	-	500	EN ISO 12937
Contaminação total	mg/kg	-	24	EN 12662
Teor de cinzas sulfatadas	% (m/m)	-	0,02	ISO 3987
Teor de enxofre	mg/kg	-	10,0	EN ISO 20846 EN ISO 20884 EN ISO 13032
Metais do grupo I (Na+K)	mg/kg	-	5,0	EN 14108 EN 14109 EN 14538
Metais do grupo II (Ca+Mg)	mg/kg		5,0	EN 14538
Teor de fósforo	mg/kg		4,0	EN 14107 FprEN16294

1.4.1. Teor de FAME

A pureza do biodiesel pode ser determinada em função da concentração de FAME, sendo um dos principais parâmetros de qualidade do biodiesel, que deve ser superior a 96,5 % (m/m) para o biodiesel ter qualidade adequada (Tabela 2). Este parâmetro permite monitorizar o processo de produção e controlar a qualidade do produto.

Existe uma vasta gama de métodos de análise da pureza do biodiesel. São exemplo a cromatografia gasosa (CG), cromatografia líquida de elevada eficiência (HPLC), espectroscopia de massa (MS) e termogravimetria (TG). A norma europeia EN 14214 estabelece especificações e métodos de ensaio para FAME distribuídos e comercializados para serem utilizados como combustível em motores petrodiesel e para aquecimento, tanto em misturas com petrodiesel como a uma concentração de 100%. Esta norma aponta como método de referência para a deteção de FAME a Cromatografia Gasosa, ensaio descrito na norma europeia EN 14103:2010. Apesar de ser uma técnica com elevada precisão, é bastante morosa, pois implica a manipulação das amostras, o que causa consequentemente a sua destruição, e é dispendiosa.

Recentemente tem vindo a ser estudada a aplicação de outra forma de análise da concentração de FAME no biodiesel, a espectroscopia de infravermelho, mais especificamente espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR). Relativamente à cromatografia gasosa, esta técnica apresenta a vantagem de ser muito mais económica e rápida. Por um lado não é necessário manipular as amostras antecipadamente e por outro a própria análise da amostra é mais célere. Apesar de não permitir qualificar os ésteres metílicos (não diferencia de acordo com os diferentes ácidos gordos) é possível quantificá-los de modo a determinar o teor de FAME no biodiesel, uma característica fundamental a controlar segundo a legislação nacional. Ao desenvolver esta técnica no controlo da qualidade do biodiesel é possível tornar este processo mais expedito e económico. Esta técnica pode ser usada em conjunto com a cromatografia gasosa ou em sua substituição, dependendo do que se pretende analisar (Knothe 2006). Para além do teor de FAME é possível também detetar o grau da mistura de biodiesel no petrodiesel comercializado, uma vez que nas bombas para distribuição de FAME como combustível, a sinalização deve estar de acordo com as normas.

Assim, o estudo de um novo método instrumental que permita o controlo da qualidade de uma forma mais económica e expedita revela grande interesse, tanto no campo da investigação como a nível industrial. É neste contexto que surge o interesse em aliar as qualidades da espectroscopia de infravermelho ao controlo da qualidade do biodiesel.

A espectroscopia de infravermelho tem sido já aplicada em várias indústrias, por exemplo na indústria do vinho, mas a sua aplicação neste contexto é muito recente. Neste sentido, desenvolver um método que permita avaliar qual a concentração de FAME ao longo do processo assim como em produtos finais (em misturas ou não) demonstra ter grande relevância no contexto atual.

1.5. Espectroscopia de Infravermelho

O espectro eletromagnético é dividido em 6 regiões distintas: raios- γ , raios-x, ultravioleta, infravermelho, microondas e ondas rádio.

Quase todos os compostos que têm ligações covalentes (orgânicos ou inorgânicos) absorvem várias frequências de radiação eletromagnética na região do infravermelho do espectro (Figura 7).

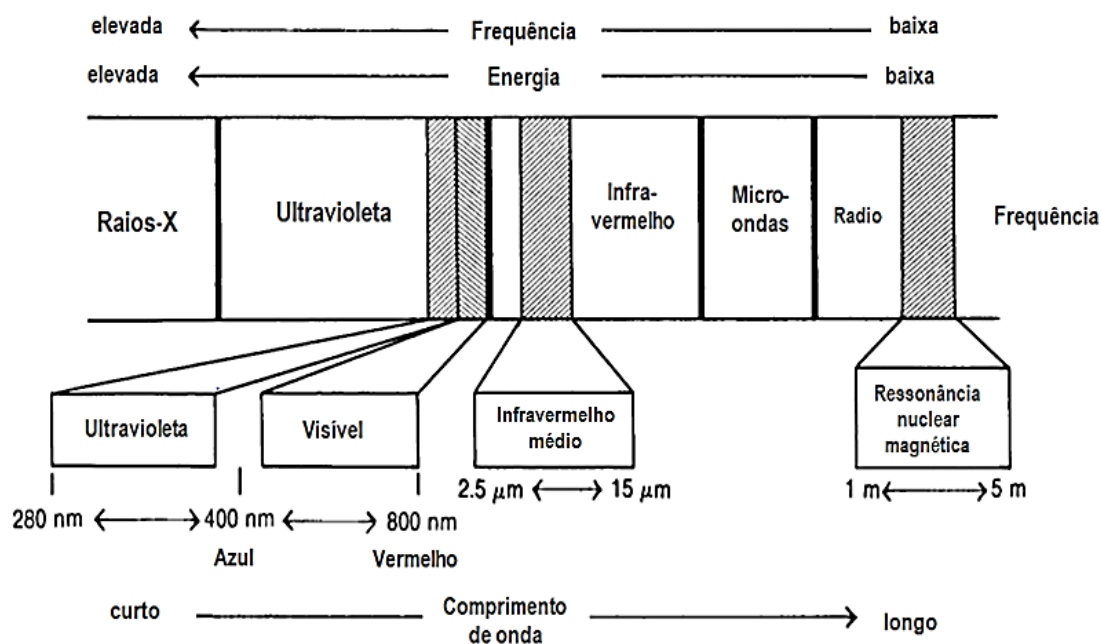


Figura 7 - Representação esquemática do espectro eletromagnético. (Adaptado de Pavia et al., 2008).

A unidade de referência no caso da espectroscopia de infravermelho vibracional é o número de onda (*"wavenumber"*) e expressa-se em cm^{-1} . O *wavenumber* (ν) é o inverso do comprimento de onda, ou seja, é diretamente proporcional à energia. Em termos de número de onda, o infravermelho vibracional estende-se dos 4000 aos 400 cm^{-1} que corresponde a comprimentos de onda de 2,5 a 15 μm (Pavia et al. 2008).

1.5.1. Processo de absorção do Infravermelho

Ao absorverem radiação IV (Infravermelho) as moléculas passam ao seu estado excitado. Esta absorção corresponde a uma alteração de energia na ordem do 8 a 40 kJ/mol. Uma molécula absorve apenas frequências seletivas de toda a gama do IV, ou seja, se a ligação apresentar um dipolo elétrico que varia à mesma frequência que a radiação incidente, a energia é transferida. A energia absorvida é utilizada para aumentar a amplitude dos movimentos vibracionais das ligações da molécula (Pavia et al. 2008).

Nem todas as ligações da molécula são capazes de absorver radiação, mesmo que a frequência da radiação corresponda exatamente à do movimento vibracional da ligação. Só as ligações que possuem o momento dipolar, que varia em função do tempo, são capazes de absorver a radiação IR. Ligações simétricas como H_2 e Cl_2 não absorvem esta radiação. Para que a energia seja transferida, a ligação deve apresentar um dipolo elétrico que altere à mesma frequência que a radiação incidente. Tendo em conta que cada tipo de ligação tem uma diferente frequência natural e duas ligações do mesmo tipo em dois compostos diferentes estão em dois ambientes diferentes, as duas moléculas de diferentes estruturas não vão absorver exatamente a mesma radiação infravermelha, ou seja, não vão ter o mesmo espectro de absorção de infravermelho (Silverstein and Webster 1996).

Outra aplicação do infravermelho é a análise estrutural de uma molécula. A absorção para cada tipo de ligação (por exemplo N-C e C=O) é encontrada apenas em zonas estreitas e bem definidas da região do infravermelho (Figura 8) (Pavia et al. 2008).

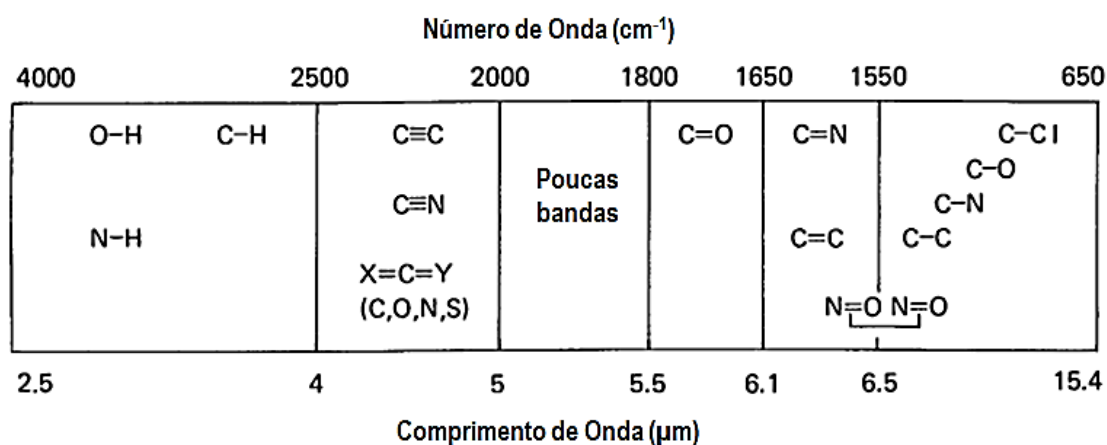


Figura 8 - Zonas de absorção de algumas ligações (Adaptado de Pavia et al., 2008).

1.5.2. Modos vibracionais

Os modos de movimento vibracional numa molécula sujeita a radiação IV, sendo ativada pela radiação e dando origem a absorções, são a distensão (*stretching*) e a flexão (*bending*). No entanto existem outros modos mais complexos de vibração. A vibração pode ser simétrica ou assimétrica e ocorrer no plano ou fora deste, um exemplo para o grupo CH₂ apresenta-se na Figura 9.

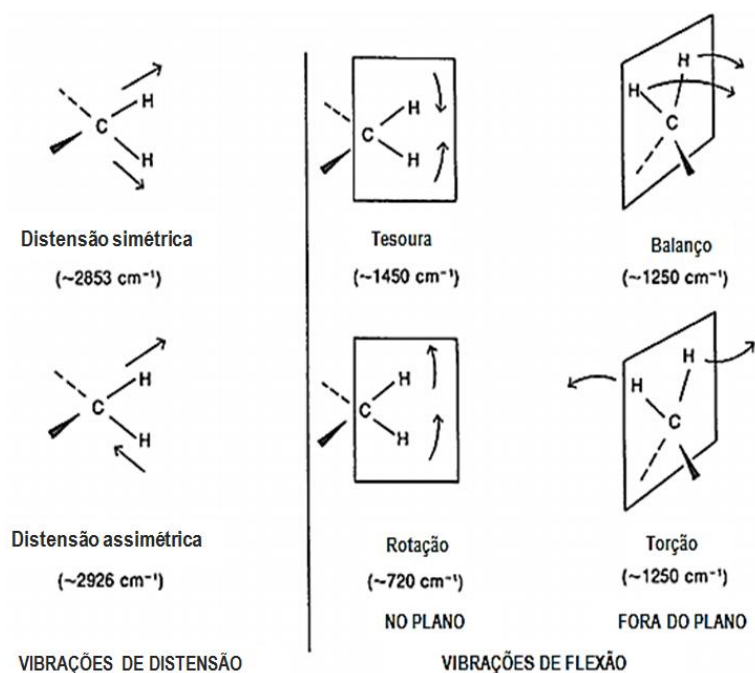


Figura 9 - Representação esquemática dos modos de vibração das moléculas que dão origem a absorções de radiação infravermelha (Adaptado de Pavia et al., 2008).

Estas vibrações designam-se por “absorções fundamentais” e surgem da excitação do estado fundamental para o estado excitado de menor energia. Normalmente o espectro é complexo devido à presença de bandas de harmónico, combinação ou de diferença (Pavia et al. 2008).

Os harmónicos surgem da excitação do estado fundamental para estados mais elevados de energia. Quando duas frequências vibracionais de uma molécula se emparelham e dão origem a uma nova frequência de vibração no interior da molécula e quando essa vibração é ativa no infravermelho, chama-se uma banda de combinação. Bandas de diferença são semelhantes a bandas de combinação em que a frequência observada resulta da diferença de duas bandas que interagem (Pavia et al. 2008).

1.5.3. Espectrofotómetro de Infravermelho

Os espectrofotómetros de infravermelho são instrumentos utilizados para a análise ótica, que utilizam radiação na gama de infravermelho. Existem dois tipos de espectrofotómetros de infravermelho: o espectrofotómetro de infravermelho dispersivo (não comercializado atualmente) e o espectrofotómetro de infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR). Apesar de fornecerem praticamente a mesma informação, ou seja, a resposta da vibração dos grupos funcionais em função do número de onda, o espectrofotómetro FT-IR consegue fazê-lo muito mais rapidamente. A vantagem do espectrofotómetro FT-IR reside no facto de possuir um interferómetro em vez de analisar a dispersão da radiação recorrendo a prismas e redes de difração, como é o caso da espectroscopia de infravermelho dispersiva (Pavia et al. 2008).

A espectroscopia IV foi inicialmente utilizada para análise qualitativa de compostos orgânicos (1950). Esta técnica surge como uma forma económica e fácil de identificar estes compostos, o que veio revolucionar a forma como se identificavam compostos orgânicos, inorgânicos e espécies biológicas.

Num espectrofotómetro FT-IR de um só feixe (Figura 10) (existe também o mesmo instrumento com dois feixes) a fonte de emissão de radiação emite um feixe de radiação infravermelha que se dirige para o interferómetro. O interferómetro é constituído por um separador de feixes, um espelho fixo e um espelho móvel. A radiação emitida pela fonte é separada em dois feixes no separador de feixes, um é refletido para o espelho fixo enquanto o outro é refletido para o espelho móvel. Os feixes provenientes dos espelhos são novamente refletidos para o separador de feixes alcançando posteriormente a amostra (Figura 11) e por fim o transdutor. Quando os dois feixes se encontram no separador de feixes podem interferir um com o outro dependendo da sua fase (Holler, Skoog, and Crouch 2007).

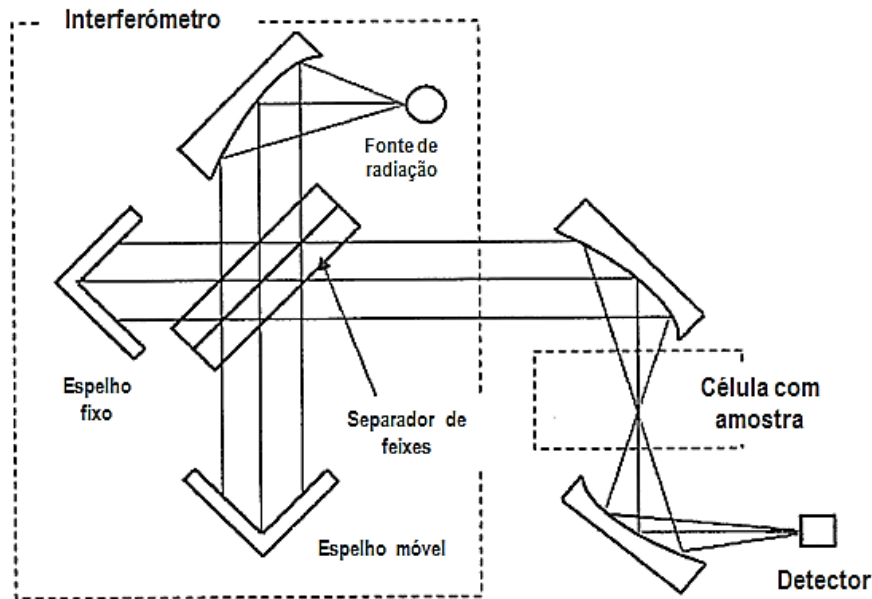


Figura 10 - Esquema do sistema ótico do espectrofotômetro de infravermelho FT (Adaptado de Jasco, 2010).

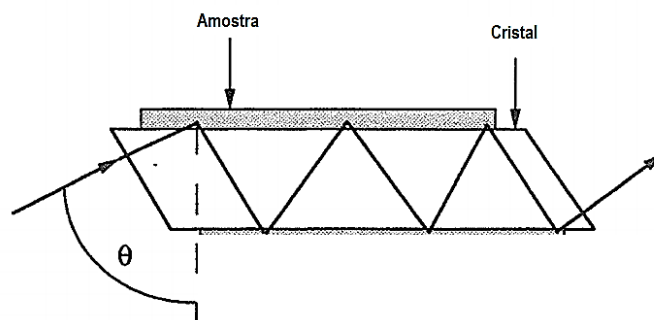


Figura 11 – Percurso realizado pela radiação através da célula de ATR [Adaptado de (Stuart, George, and McIntyre 1996)].

A radiação incidente na amostra, que está na célula, é transmitida para o detector. A variação da intensidade da radiação devido ao movimento do espelho móvel produz um padrão de interferência. Este padrão é convertido num sinal elétrico pelo detector e, depois de ser ampliado, é convertido num sinal digital. Este contém informação da intensidade do sinal em todas as frequências. O espectro que possui no seu eixo horizontal o valor da diferença entre o caminho percorrido pela luz proveniente do espelho móvel e do espelho fixo e no eixo vertical a intensidade dessa radiação, chama-se interferograma. A operação matemática conhecida como Transformada de Fourier permite separar as frequências de absorção individual do interferograma, dando origem ao espectro final (Figura 12) (Holler et al. 2007).

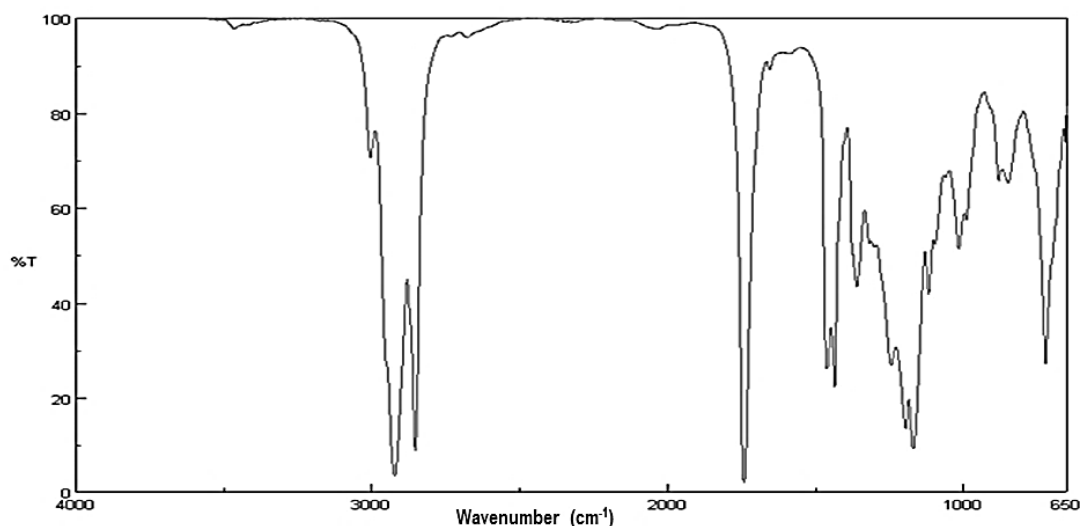


Figura 12 - Espectro do biodiesel.

Uma das grandes vantagens de utilizar este método é que o instrumento de FT-IR consegue adquirir um interferograma em menos de um segundo. Assim, é possível obter muitos interferogramas de uma amostra e acumulá-los num só espectro, de modo a aumentar a sensibilidade da análise.

1.5.4. Análise do espectro

A análise do espectro compreende duas fases. A primeira envolve determinar quais os grupos funcionais presentes, comparando as zonas de maior absorção (ou menor transmitância) indicadas no espectro, com as zonas de absorção de cada grupo funcional ou ligação covalente. O segundo passo é comparar o espectro obtido com um espectro de referência do componente identificado. A Tabela 3 indica valores típicos de absorção de algumas ligações (Silverstein and Webster 1996). No entanto para uma análise mais detalhada é necessário considerar qual o tipo de vibração induzido na ligação e qual o seu grupo funcional (Anexo A).

Tabela 3 - Valores de absorção de radiação de infravermelho de algumas ligações.

Ligação	Número de Onda (cm ⁻¹)	Ligação	Número de Onda (cm ⁻¹)
O-H	3500 - 3200	C≡N	2260 - 2240
N-H	3400 - 3200	C=O	1650 - 1600
C-H	3100 - 2800	C=C	1680 - 1640

A análise quantitativa obedece à lei de Lambert-Beer, que relaciona a absorção da radiação emitida com as propriedades do material que a absorve. Esta análise implica então que se desenvolva um método de calibração que associe a intensidade dos picos a uma determinada concentração desse componente.

A intensidade dos picos é determinada pela altura do pico. Esta pode variar consoante o método utilizado para definir a linha de base do pico. A altura pode ser calculada considerando a altura total do pico desde a linha de base (considerando o início e o fim do pico) ou pode ser calculada a partir de uma base de referência definida pelo utilizador. Uma das opções é considerar como base uma linha horizontal a partir de um determinado ponto do espectro, outra opção é considerar que a base é uma linha entre dois pontos que delimitam o pico (Figura 13). O diferente modo de definição da base do pico no espectro pode alterar ou não a sua altura. Na Figura 13, por exemplo, a altura obtida considerando um ou outro método é a mesma.

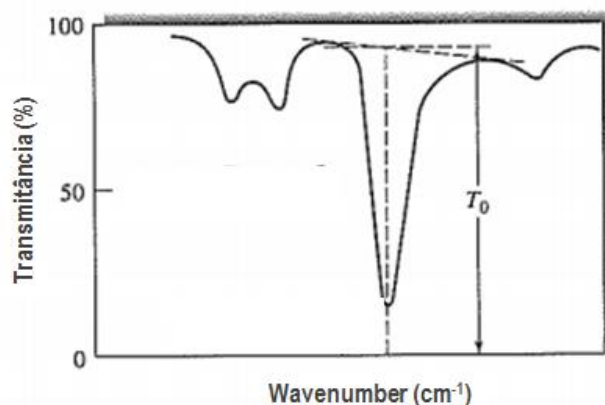


Figura 13 - Cálculo da altura de um pico considerando uma ou duas bases de referência (Adaptado de Jasco, 2010).

2. Estado da Arte

O trabalho desenvolvido prende-se com a aplicação do FT-IR no controlo da qualidade do biodiesel, pelo que neste capítulo serão apresentados estudos desenvolvidos nesta área de investigação.

Nas Tabelas 4 e 5 apresentam-se resumidamente as informações relativas às diferentes condições utilizadas nos processos estudados de produção de biodiesel, assim como as características da metodologia analítica com aplicação da espectroscopia de infravermelho.

Analisando a Tabela 4, verifica-se que os estudos realizados que recorreram à utilização de FT-IR basearam-se essencialmente no tradicional processo de metanólise alcalina para produção de biodiesel. Existe contudo um estudo que apresenta o processo de esterificação ácida seguida de transesterificação alcalina e um outro de transesterificação ácida. O processo foi no entanto realizado com diversas matérias-primas, incluindo óleos virgens (ex: soja, rúcula e algodão), assim como óleos alimentares usados. Diferentes condições reacionais foram utilizadas, dependendo das características dos óleos utilizados, incluindo tempos de reação entre 0,5 e 4 horas (Mumtaz et al. 2012; Dubé et al. 2004), razões molares de óleo:metanol, variando entre 1:245,25 e 3:1 (Dubé et al. 2004; Oliveira et al. 2006) e concentrações de catalisador entre 0,25% e 5,2% m/m (Mumtaz et al. 2012; Dubé et al. 2004), sendo o catalisador mais comum o NaOH.

Na Tabela 5 estão presentes as especificações relativas à espectroscopia de infravermelho, assim como as principais conclusões de cada um dos trabalhos desenvolvidos. Evidencia-se que as condições utilizadas, naturalmente, variam em função da finalidade do estudo, pois enquanto alguns autores apenas se focam na determinação do teor de FAME para monitorização da transesterificação, outros estão também interessados na deteção de biodiesel, óleo vegetal e petrodiesel numa mistura. Um dos maiores focos de interesse é verificar quais os picos e zonas de absorção de IV detetados pelos diferentes autores, sendo que alguns se baseiam nos outros para tecerem também as suas conclusões.

Para determinar o teor de FAME por espectroscopia de infravermelho, o método utilizado transversalmente foi a comparação entre o espectro de biodiesel e de óleo de modo a detetar diferenças. As principais diferenças detetadas correspondem a picos localizados a 1740, 1435 e 1195 cm^{-1} do espectro do biodiesel e as regiões 1370-1195 cm^{-1} no espectro do óleo (matéria-prima). Utilizando outros métodos instrumentais, como cromatografia gasosa (CG), cromatografia de permeação em gel (CPG) e cromatografia

líquida de alta eficiência (HPLC- *high performance liquid chromatography*) por exemplo, são criados modelos de calibração que permitem determinar o teor de FAME do biodiesel pela variação da altura de um determinado pico. No entanto, diferentes autores consideraram diferentes métodos de calibração: regressão por mínimos quadrados parciais (PLS – *Partial Least Squares*), redes neurais artificiais (ANN – *Artificial Neural Network*) e regressão dos mínimos quadrados (CLS – *Classical Least Squares*). Os três métodos demonstraram ser adequados para a realização dos modelos de calibração pretendidos. A espectroscopia na região do infravermelho próximo (FT-NIR – *Fourier Transform Near Infrared*) foi também estudada em comparação com a espectroscopia de infravermelho (FT-IR), que quando acoplada ao modelo de calibração ANN apresenta melhores resultados. Verifica-se também que não é possível realizar a quantificação singular de monoglicerídeos (MG), diglicerídeos (DG) e triglicerídeos (TG), pelo que a espectroscopia de infravermelho apenas consegue detetar a soma destes três grupos (MG+DG+TG). Na deteção de biodiesel em misturas com petrodiesel, as principais zonas utilizadas para quantificação localizam-se nos 1740 cm^{-1} e entre $1252\text{-}1175\text{ cm}^{-1}$.

Tabela 4 – Compilação de informação relativa a processos de produção de biodiesel por diferentes autores para posterior monitorização utilizando espectroscopia de infravermelho.

Referência	Processo de produção de biodiesel	Matéria-prima	Álcool	Razão molar (óleo: álcool)	Catalisador	Temperatura (°C)	Tempo (h)
Alexandre et al. (2012)	Transesterificação alcalina e esterificação ácida seguida de transesterificação alcalina.	Óleo de cardo	Metanol	1:6 e 3:1	1% (m/m) CH ₃ ONa	65	1,5
Chien et al. (2009)	O biodiesel utilizado não foi produzido, foi adquirido externamente	Óleo de soja	ND ¹	ND	ND	ND	ND
Dubé et al. (2004)	Transesterificação	Óleo de colza alimentar usado	Metanol	1:48,25 – 1:245,25	0,5-5,2% (mol/mol) H ₂ SO ₄	70 e 80	4
Mahamuni e Adewuyi (2009)	Transesterificação (no entanto o biodiesel utilizado foi adquirido externamente)	Óleo de soja	Metanol	1:10	1% (m/m) KOH	ND	3
Mumtaz et al. (2012)	Transesterificação	Óleo de rúcula	Metanol	1:3-1:9	0,25 – 1,5 % (m/m) de NaOH e KOH	30-60	0,5 – 1,5
Oliveira et al. (2006)	Transesterificação	Óleo de rúcula, de palma, de cocô e óleo de soja residual de fritura	Metanol	3:1	1% de KOH	23	2 (4 no caso do óleo de palma)
Soares et al. (2008)	O biodiesel utilizado não foi produzido, foi adquirido externamente	Óleo de algodão, de rícino e de palma	ND	ND	ND	ND	ND
Tariq et al. (2011)	Transesterificação	Óleo de semente de rúcula	Metanol	1:6	1% NaOH	60	1,5

¹ ND – Não definido

Tabela 5 - Compilação de informação relativa ao método instrumental de espectroscopia de infravermelho.

Autores	Foco da análise	Gama de varrimento	Resolução	Nº de scans	Principais picos ou zonas de deteção	Principais Conclusões
Alexandre et al. (2012)	Teor de FAME	[500-4000]	4 cm ⁻¹	128	1740 cm ⁻¹ (distensão de C=O).	O teor de FAME foi obtido pelo desvio do pico localizado a 1743,33 cm ⁻¹ no espectro do óleo vegetal para 1740,44 cm ⁻¹ no espectro do biodiesel.
Chie et al. (2009)	Teor de FAME	ND	4 cm ⁻¹	ND	1743 cm ⁻¹ (distensão de C=O), 1252, 1200 e 1175 cm ⁻¹ (C-O)	As características do material particulado, associado ao petrodiesel e biodiesel, emitido por um gerador são analisadas por espectroscopia de infravermelho. Pela alteração nos picos detetados conclui-se que as partículas emitidas têm uma estrutura química semelhante ao combustível que lhes dá origem.
Dubé et al. (2004)	Teor de FAME	ND	8 cm ⁻¹	64	1378 cm ⁻¹ (CH ₃)	O método de GPC demonstrou ser eficaz na separação de produtos intermédios (MG e glicerol do TG inicial), mas não conseguiu analisar corretamente os TG e DG. O FT-IR permitiu apenas fazer a quantificação de TG+DG+MG. A diferença entre os resultados obtidos para teor de FAME pelos dois métodos foi de 2%.
Mahamuni e Adewuyi (2009)	Teor de FAME e grupos funcionais característicos do óleo.	[650-4500]	2 cm ⁻¹	16	<u>Biodiesel</u> : 1425-1447 cm ⁻¹ (flexão de CH ₃); 1188-1200 cm ⁻¹ (distensão de O-CH ₃). <u>Óleo</u> : 1370-1400 cm ⁻¹ (flexão de O-CH ₂); 1075-1111 cm ⁻¹ (distensão de O-CH ₂ -C). <u>Ambos</u> : 1700-1800 cm ⁻¹ (distensão de C=O); 2800-3000 cm ⁻¹ (distensão de CH ₂ e CH ₃).	O método CLS é adequado para realizar um modelo de calibração para a análise de biodiesel utilizando FT-IR. O sucesso da operação depende da identificação de regiões não interferentes que correspondem a cada uma das espécies, tais como diesel, biodiesel e petrodiesel. O método é também aplicável a misturas.
Mumtaz et al. (2012)	Teor de FAME e grupos funcionais característicos do óleo.	[500-5000]	ND	ND	<u>Biodiesel</u> : 1425-1447 cm ⁻¹ (flexão de CH ₃); 1188-1200 cm ⁻¹ (distensão de O-CH ₃). <u>Glicerol</u> : 1370-1400 cm ⁻¹ (distensão de O-CH ₂); <u>Óleo</u> : 1075-1111 cm ⁻¹ (distensão de O-CH ₂ -C). <u>Ambos</u> : 1700-1800 cm ⁻¹ (distensão de C=O); 2800-3000 cm ⁻¹ (distensão de CH ₂ e CH ₃).	A espectroscopia de infravermelho foi utilizada na monitorização da transesterificação utilizando os picos detetados. O catalisador que apresentou melhor eficiência foi o NaOCH ₃ . Melhores resultados foram obtidos adotando os seguintes valores: 52,5°C, 45 min, 0,5% catalisador, razão metanol:óleo de 4,5:1.
Oliveira et al. (2006)	Teor de FAME	[650-4000]	4 cm ⁻¹	32	785-1841 cm ⁻¹ e 2769-3099 cm ⁻¹	A maior precisão foi alcançada com o método ANN/FT-NIR na (0,14% m/m) e a pior foi pelo método ANN/FT-IR (0,6% m/m). Os coeficientes da variação foram inferiores que 3%, o que indica que estes métodos são indicados para determinar a composição da mistura diesel – biodiesel.
Soares et al. (2008)	Teor de FAME	[665-4000]	2 cm ⁻¹	16	Biodiesel: 1200 cm ⁻¹ (distensão de CC(=O)-O); 1183 cm ⁻¹ (distensão de O-C-C);	A seleção de variáveis revela-se uma metodologia muito importante para desenvolver um bom modelo de calibração PLS para a determinação de teor de FAME recorrendo a espectroscopia FT-IR. O método de calibração desenvolvido neste estudo demonstra ser eficaz, atribuindo uma significância de 95% aos seus resultados.
Tariq et al. (2011)	Teor de FAME	[400-4000]	1 cm ⁻¹	15	Biodiesel: 2980-2950 cm ⁻¹ (distensão de CH ₃); 2950-2850 cm ⁻¹ (distensão de CH ₂); 3050-3000 cm ⁻¹ (distensão de CH); 1475-1350 cm ⁻¹ (flexão de CH ₃); 1350-1150 cm ⁻¹ (flexão de CH ₂); 722 cm ⁻¹ (flexão de CH).	Foram detetados 11 tipos de grupos metílicos por cromatografia gasosa. A espectroscopia de infravermelho foi utilizada na identificação de grupos funcionais no óleo e no biodiesel. Comparando o espectro do óleo com o do biodiesel verifica-se o desaparecimento dos picos localizados a 1465, 1095 e 964,4 cm ⁻¹ e aparecimento dos picos a 1435 e 1195 cm ⁻¹ .

3. Relevância do estudo

Depois de compreender todos os desenvolvimentos alcançados na aplicação da espectroscopia de FT-IR relativamente ao controlo da qualidade do biodiesel, no que diz respeito ao teor de FAME, é possível enquadrar a importância deste trabalho no panorama científico.

O controlo do processo de transesterificação é essencial para produzir biodiesel de acordo com os parâmetros de qualidade estabelecidos pela EN14214, de modo a poder ser comercializado e utilizado, sem danificar o motor. No quadro atual torna-se interessante desenvolver o conhecimento relativamente a este método uma vez que, como é mais expedito e económico, torna-se mais sustentável. Isto, para além de permitir uma análise do produto mais fácil a nível industrial, permite também um avanço mais célere a nível da investigação, uma vez que se pode controlar o processo de transesterificação mais rapidamente. Neste sentido, ao interpretar melhor os espectros dos produtos e as técnicas analíticas do FT-IR, é possível calibrar com maior precisão o método instrumental que, como já se constatou em anteriores estudos, apresenta uma elevada precisão. Consequentemente, é possível averiguar como é que a espectroscopia de infravermelho pode ser utilizada em conjunto ou em substituição de outros métodos instrumentais.

É também importante, na validação de um método, compreender a sua abrangência. Deste modo, testá-lo com biodiesel de uma matéria-prima diferente ou com características de transesterificação diferentes é uma vantagem para o mundo científico. Explorar a utilização deste método na deteção da concentração de biodiesel numa mistura (com óleo vegetal ou petrodiesel por exemplo) aumenta também o conhecimento sobre o FT-IR, uma vez que são questões importantes a nível industrial e de comercialização.

Neste trabalho, utilizou-se óleo de girassol na metanólise, uma matéria-prima diferente das utilizadas em estudos anteriores, e um processo com condições operacionais otimizadas para este caso específico. Recorrendo também a misturas do biodiesel produzido com o óleo vegetal e com petrodiesel, foi possível desenvolver diferentes modelos de calibração para deteção de FAME com espectroscopia de infravermelho. Este trabalho apresenta assim uma grande relevância técnico-científica relativamente ao controlo de qualidade do biodiesel.

4. Objetivos

O presente trabalho teve como principal objetivo estudar e desenvolver uma metodologia de controlo do processo de produção de biodiesel e da qualidade do produto, utilizando espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier.

Para alcançar o objetivo geral foi necessário estudar mais detalhadamente os conceitos relacionados, compreender o funcionamento do equipamento de FT-IR assim como realizar a síntese orgânica e purificação dos ésteres metílicos de ácidos gordos (biodiesel).

Utilizando espectroscopia de infravermelho, apresentaram-se como objetivos realizar a:

- Comparação qualitativa e quantitativa dos espectros de absorção obtidos por espectroscopia de infravermelho dos diferentes componentes a analisar (biodiesel, óleo vegetal e petrodiesel);
- Detecção de picos de absorção que permitam a quantificação com maior rigor do teor de FAME;
- Otimização do método de quantificação por obtenção de amostras recolhidas de reações de transesterificação, de misturas de biodiesel com óleo vegetal e misturas de biodiesel com petrodiesel.

5. Metodologia

5.1. Matéria-Prima

Apesar de ter sido analisado biodiesel obtido de duas matérias-primas diferentes (óleo de soja e de girassol), apenas se utilizou o óleo de girassol nos ensaios de síntese do biocombustível. O biodiesel foi produzido por transesterificação utilizando óleo vegetal de semente de girassol comercial “Fula 3ás equilíbrio” (Figura 14). O óleo de soja utilizado foi da marca “OliSoja”, sendo também obtido comercialmente.



Figura 14 - Óleo utilizado na transesterificação.

5.2. Produção de Biodiesel

5.2.1. Condições reacionais e amostragem

Foram realizados 3 ensaios de metanólise tendo por base as condições ótimas descritas por Dias et al. (2008) e que se apresentam na Tabela 6. Foram utilizadas 500 g de óleo tendo em conta o plano de amostragem abaixo indicado.

Tabela 6 - Condições da transesterificação para os 3 ensaios realizados.

	Transesterificação		
	1º Ensaio	2º Ensaio	3º Ensaio
Razão óleo: metanol (mol/mol)	1:6	1:6	1:6
Temperatura (°C)	60	60	60
Catalisador	NaOH	NaOH	NaOH
Massa de Catalisador (% m/m de óleo)	0,6	0,6	0,2
Tempo da reação (min)	115	90	120
Pureza do Catalisador	97,0%		
Pureza do Metanol	99,8%		

Uma vez que se pretendeu estudar a cinética da reação, para obtenção de diferentes teores de FAME que pudessem ser analisados por CG e FT-IR, foi estipulado um plano de amostragem. Sabe-se que a cinética da reação depende de variáveis como a temperatura, razão molar metanol:óleo, velocidade de agitação e tipo e concentração de catalisador. Deste modo procurou-se encontrar o modelo cinético que resulta da utilização das condições reacionais utilizadas.

Tipicamente, a reação de transesterificação ocorre muito rapidamente nos primeiros minutos e estabiliza ao fim de algum tempo sendo a temperatura uma das variáveis que influencia a cinética da reação (Nouredдини 1997). As limitações relacionadas com as dificuldades de transferência de massa diminuem com o aumento da temperatura, devido ao melhor contacto entre os reagentes, promovido pelo estado de refluxo do álcool assim como o aumento da solubilidade dos reagentes. De acordo com diferentes autores e tendo em consideração a utilização de metanol, e o seu ponto de ebulição, a temperatura ótima para realização da transesterificação situa-se perto dos 60 °C, que foi a temperatura adotada.

Sabendo de acordo com os diferentes estudos que, a 60 °C, a maior parte da conversão em FAME decorre nos primeiros 20 minutos, realizou-se um planeamento de forma a amostrar em intervalos de tempo muito curtos neste período. O número e quantidade total de amostras recolhidas foram planeados de modo a que não correspondesse a mais do que 7% do volume total e de modo a permitir realizar a análise da concentração de FAME por cromatografia gasosa e por ATR-FT-IR (em triplicado). Desta forma, o planeamento realizado apresenta-se na Tabela 7.

Tabela 7 - Plano de amostragem utilizado no 1º ensaio de transesterificação.

Amostra	Tempo total (min)	Intervalo de tempo (min)	Quantidade de amostra recolhida (mL)		
			CG	FT-IR	Total
1	0	0	1	3	4
2	1,5	1,5	1	3	4
3	3	1,5	1	3	4
4	4,5	1,5	1	3	4
5	6	1,5	1	3	4
6	7,5	1,5	1	3	4
7	9	1,5	1	3	4
8	14	5	1	3	4
9	19	5	1	3	4
10	25	6	1	3	4
11	55	30	1	3	4
12	85	30	1	3	4
13	115	30	1	3	4

Ao todo foram realizados 3 ensaios de transesterificação. O segundo e terceiro ensaios sofreram algumas alterações dado que se verificaram algumas evidências relativamente ao tempo de recolha e número de amostras recolhidas. As alterações efetuadas no segundo e terceiro ensaios estão apresentadas na Tabela 8

Tabela 8 - Plano de amostragem realizado no 2º e 3º ensaio.

Amostra	2º Ensaio		3º Ensaio	
	Tempo total (min)	Intervalo de tempo (min)	Tempo total (min)	Intervalo de tempo (min)
1	0	0	0	0
2	1	1	2	2
3	2	1	4	2
4	3	1	6	2
5	10	7	8	2
6	20	10	10	2
7	35	15	20	10
8	50	15	30	10
9	55	5	60	30
10	60	5	90	30
11	90	30	120	30

5.2.2. Produção de Biodiesel

Tal como referido, a transesterificação foi realizada de acordo com o descrito por Dias et al. (2008).

O processo de transesterificação ocorreu num reator de vidro (balão) de 1 L imerso num banho termostático e suportado em placa de agitação magnética. O balão apresentava 5 tubuladuras nas quais foram introduzidos os seguintes elementos: condensador de refluxo ligado a um banho de refrigeração a 4 °C, agulha para recolha de amostras, termómetro e ampola de carga no caso do primeiro ensaio e funil nos ensaios seguintes (Figura 15).

A matéria-prima foi previamente aquecida a 60 °C, no reator, com agitação magnética, até estabilização. Simultaneamente, misturou-se num *gobelet*, com agitação, o catalisador (hidróxido de sódio) com o álcool (metanol) de acordo com as quantidades definidas apresentadas na Tabela 9.

Tabela 9 - Características de transesterificação.

Razão óleo:metanol (mol/mol)	1:6
Massa de óleo (g)	500
Massa de metanol (g)	110,1
Massa de Catalisador (g)	3
Volume de óleo (mL)	555,6
Volume de metanol (mL)	138
Volume total (mL)	694
Volume de amostra removido (mL)	44
Percentagem removida	6,30%

Estando o óleo de girassol já a 60 °C, adicionou-se a solução preparada de catalisador e álcool iniciando-se a contagem do tempo com o cronómetro e retirando imediatamente a primeira amostra. A recolha das amostras seguiu o plano de amostragem determinado. Após o tempo estipulado, a mistura reacional foi transferida para uma ampola de decantação separando-se em duas fases, o biodiesel (fase menos densa) e o glicerol (fase mais densa) (Figura 16).



Figura 15- Reator e montagem experimental. 1) Condensador; 2) Agulha para recolha de amostras; 3) Termómetro; 4) Tubuladura para adição da solução de metanol com catalisador; 5) Placa de agitação magnética; 6) Controlador da temperatura do banho; 7) Banho termostático.



Figura 16 - Decantação do biodiesel e do glicerol. a) Início da decantação; b) Fim da decantação.

5.2.3. Amostragem

Um fator determinante para o sucesso da operação é o término da reação de transesterificação no momento em que se retira a amostra do reator. Deste modo, após recolha das amostras, estas foram colocadas em *vials* de vidro transparente de 10 mL contendo 4 mL de uma solução de ácido clorídrico para remoção do catalisador (com uma concentração de 0,9% V/V, concentração calculada que permite parar a reação nestas condições) e logo de seguida num banho de água fria e gelo para garantir o término da reação (Figura 17). Posteriormente, as amostras foram armazenadas no frigorífico. Assim, para as amostras recolhidas não foi realizada a separação de fases entre biodiesel e glicerol após a reação.



Figura 17 - Amostras em banho de água fria e gelo.

5.2.4. Purificação

Após a transesterificação e recolha de todas as amostras procedeu-se à purificação de cada uma delas, assim como da mistura reacional que ficou no reator.

A purificação das amostras retiradas para análise da cinética iniciou-se pela separação por ação da gravidade da fase aquosa da orgânica utilizando uma ampola de decantação (Figura 18a). Posteriormente lavou-se o biodiesel com 4 mL de água destilada (50% do volume total) múltiplas vezes para remover o catalisador e glicerol residual presente, removendo também o metanol residual. O pH da água de lavagem deve estar próximo do pH da água destilada para garantir que a amostra não possui catalisador (Figura 18b). A humidade residual foi eliminada por destilação a pressão reduzida utilizando um evaporador rotativo (65 °C, 300 – 500 mbar) durante cerca de 20 minutos (Figura 19) (Dias et al. 2008).

A mistura reacional final purificou-se de forma semelhante, mas após a separação por ação da gravidade do glicerol e do biodiesel, primeiro recuperou-se o metanol utilizando o evaporador rotativo, de seguida lavou-se com ácido e água e por fim removeu-se a humidade residual no rotavapor novamente.

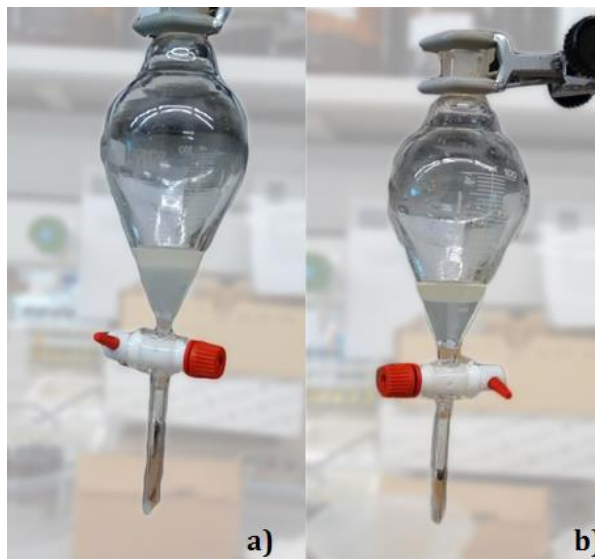


Figura 18 - a) Ampola de decantação com solução ácida e mistura reacional; b) ampola de decantação com biodiesel purificado, água e metanol residual.

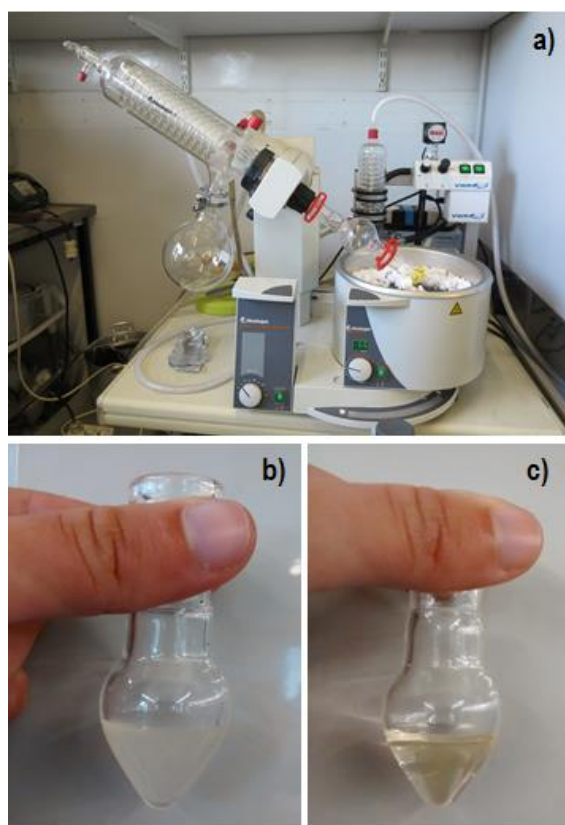


Figura 19 - a) Evaporador Rotativo; b) amostra antes da evaporação da água e metanol residual; c) amostra de biodiesel purificado.

5.3. Cromatografia Gasosa

A Cromatografia Gasosa é uma técnica experimental amplamente utilizada e que permite a separação de vários componentes de uma amostra.

Neste trabalho a análise por cromatografia gasosa foi realizada para obtenção do teor de FAME das amostras recolhidas ao longo dos 3 ensaios da reação de transesterificação, de modo a permitir a concretização de modelos de calibração da espectroscopia de infravermelho. Foi também utilizada na determinação do teor de FAME presente no petrodiesel a partir do qual foram preparadas as misturas com biodiesel.

As amostras foram preparadas usando 100 mg de biodiesel e 2 mL de solução de heptadecanoato de metilo, com uma concentração de 10 mg/mL. As amostras foram posteriormente diluídas para análise.

O cromatógrafo utilizado (Figura 20) é da marca DANI GC 1000 FPC (Dani Instruments S.p.a.) com detetor de ionização de chama (FID), tendo instalada uma coluna capilar AT-WAX (*Heliflex Capillary, ALtech*) de 30 cm e 0,32 mm de diâmetro interno e 0,25 µm de espessura de filme. A Tabela 10 apresenta as condições operatórias da cromatografia gasosa.



Figura 20 - Cromatógrafo e aquisição de dados.

Tabela 10 – Condições operatórias da cromatografia gasosa.

Gás de arraste		Azoto
Volume de amostra por injeção	μL	1
Temperatura do injetor <i>split</i>	°C	250
Temperatura do detetor FID	°C	255
Temperatura inicial	°C	120
Tempo à temperatura inicial	min	0
Taxa de aquecimento	°C/min	4
Temperatura final	°C	220
Tempo à temperatura final	min	15
Duração da análise	min	40

A aquisição dos resultados é realizada pelo *software* “Clarity”. O resultado expressa-se na forma de um cromatograma, um gráfico da resposta do detetor (à passagem dos componente sob a forma de um sinal elétrico) em função do tempo de retenção. Os cromatogramas de biodiesel obtidos apresentam um aspeto semelhante ao apresentado na Figura 21.

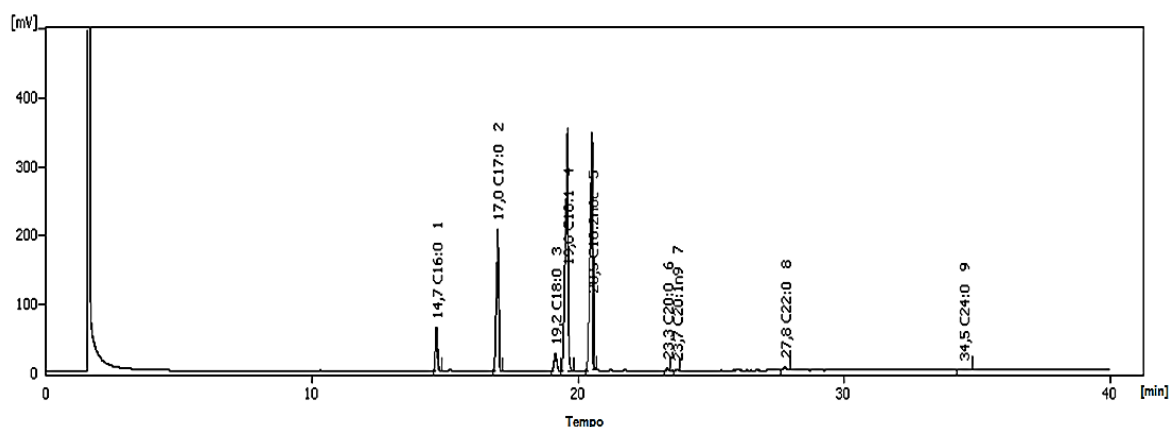


Figura 21 - Cromatograma exemplo (Ésteres metílicos presentes no biodiesel de óleo de girassol; C17:0 – padrão interno).

Após a aquisição do cromatograma, faz-se a análise dos picos de ésteres metílicos. A concentração de ésteres metílicos é obtida de acordo com a Equação 1.

$$C (\%) = \frac{\Sigma A - A_{Ei}}{A_{Ei}} \times \frac{m_{Ei}}{m} \times 100$$

Equação 1 - Concentração de ésteres metílicos

Em que:

C – Concentração de FAME (% m/m);

A – Área total dos picos (C14:0 ao C24:0);

A_{Ei} – Área do pico do padrão interno (C17);m_{Ei} – Massa de C17;

m – Massa de amostra;

5.4. Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR)

A espectroscopia de infravermelho foi utilizada para determinação do teor de FAME em 3 tipos de amostras: mistura de biodiesel de soja com óleo de soja, produto da transesterificação de biodiesel de girassol ao longo do tempo, mistura de biodiesel de girassol com óleo de girassol e mistura de petrodiesel com biodiesel de girassol. O método utilizado baseou-se na EN14078.

O espectrofotómetro de FT-IR utilizado é da marca Jasco modelo FT/IR 4100 (Figura 22), com célula ATR (*Attenuated Total Reflectance*) horizontal para análise de líquidos, com prisma ZnSe (PIKE) juntamente com o *software* “SpectraManager”.

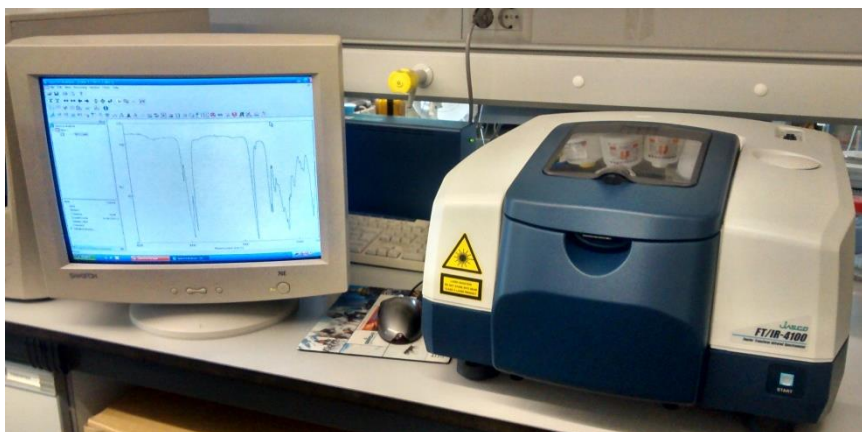


Figura 22- Espectrofotómetro Jasco FT/IR 2100 e sistema de aquisição de dados.

Após realizar a leitura do “background” (atmosfera no equipamento), neste caso ar, e da leitura de um branco, é possível iniciar a análise das amostras. A medição foi realizada numa gama de varrimento entre 4000-650 cm⁻¹, com uma resolução de 4 cm⁻¹ e com uma acumulação de 8 scans, no caso da mistura entre biodiesel de soja e óleo de soja, e de 54 scans nas restantes amostras. Utilizou-se uma célula de ATR-FT-IR (Figura 23) colocando a amostra na zona do cristal (zona de cor amarelada). As amostras foram analisadas em

triplicado. A limpeza da célula entre cada leitura foi efetuada através da lavagem com heptano.



Figura 23 - Célula de ATR-FT-IR.

Foram avaliadas várias funcionalidades do equipamento e da manipulação dos espectros para realização das retas de calibração: utilização da amostra exposta ou ocultada por um acessório que cobre a célula de ATR-FT-IR, acumulação de espectros, autocorreção ATR e “*auto baseline*” do espectro.

5.4.1. Análise qualitativa dos espectros

Considerando que a cada pico de absorção corresponde uma vibração e/ou ligação covalente diferente, a análise qualitativa dos espectros de biodiesel e de óleo vegetal foi realizada utilizando as tabelas presentes no Anexo A, que associam a cada número de onda, ou gama de números de onda, um determinado movimento vibracional de uma ligação específica. É essencial caracterizar os picos, para que se utilizem para calibração aqueles que melhor representam tanto a absorção dos triglicerídeos como a absorção dos ésteres metílicos.

5.4.2. Retas de calibração

Na realização das retas de calibração é impreterível localizar as zonas de absorção que diferem entre o espectro de biodiesel e o espectro do óleo. De modo a facilitar esta operação, realizou-se a sobreposição dos dois espectros e compararam-se os valores de número de onda e alturas dos picos.

As retas de calibração foram realizadas relacionando o teor de FAME (% m/m) com a altura dos picos selecionados, ou seja, com o seu valor da absorvância. O valor da absorvância e a sua variação vão depender em grande parte da linha de base considerada.

Esta pode ser a base do gráfico, pode ser um corte no espectro à altura de um determinado número de onda (1 base) ou o corte pode ser realizado em dois pontos de referência (2 bases) (Figura 24). Neste trabalho considerou-se o corte com 1 e 2 bases, de modo a aferir qual o que produz melhores resultado. Os picos considerados foram detetados como explicado anteriormente, tendo também em consideração os picos detetados por Mahamuni & Adewuyi (2009).

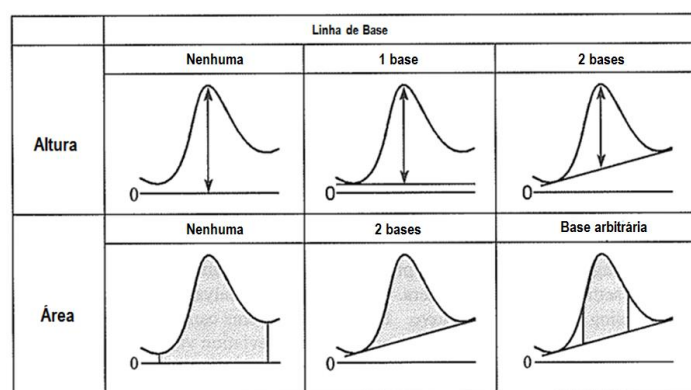


Figura 24 - Representação de várias linhas de base possíveis de considerar [Adaptado de Jasco, 2010].

6. Resultados e Discussão

6.1. Rendimento em produto

O cálculo do rendimento em produto após a transesterificação é uma prática muito comum e muito importante a nível industrial.

O rendimento em produto pode ser influenciado pelas condições reacionais (temperatura, razão molar de matéria-prima: álcool, entre outros), pela presença de água e outros contaminantes e pelos processos de purificação utilizados. O rendimento em produto é calculado utilizando a Equação 2 e os resultados obtidos para cada reação de transesterificação estão apresentados na Tabela 11.

$$\text{Rendimento em produto (\%)} = \frac{\text{Massa de produto final (g)}}{\text{Massa de matéria-prima (g)}} \times 100\% \quad \text{Equação 2 - Rendimento em produto.}$$

Tabela 11 - Resultados do rendimento em produto

Ensaio	Rendimento em Produto (% m/m)
1º	95,9
2º	96,5
3º	98,7

Analisando os resultados obtidos é possível verificar que estão de acordo com os resultados esperados, uma vez que a transesterificação com óleo de girassol permite alcançar rendimentos em produto superiores a 96% (Antolín et al. 2002). Salienta-se que da mistura reacional foram sendo retiradas amostras que correspondem a 6,9% do volume total no primeiro ensaio e a 6,3% nos ensaios seguintes, pelo que os resultados apresentados não têm estas percentagens em consideração.

6.2. Teor de FAME por Cromatografia Gasosa

6.2.1. Monitorização da Transesterificação

A cromatografia gasosa é o método de referência para determinar o teor de FAME no biodiesel, sendo que este parâmetro define a sua pureza. No contexto deste trabalho, este método foi aplicado para determinar este parâmetro de modo a possibilitar a posterior quantificação do teor de FAME por espectroscopia de infravermelho. Para tal, foram sendo retiradas amostras ao longo do tempo de uma reação de transesterificação.

No primeiro ensaio as amostras preparadas para cromatografia foram analisadas em duplicado, em que foi aceite o resultado médio de 2 valores concordantes. No segundo e terceiro ensaio, as amostras foram preparadas e analisadas em duplicado, ou seja, o valor obtido é resultado da média de 4 resultados concordantes. Considerou-se que os resultados são concordantes quando o coeficiente de variação entre eles é inferior a 1%. Os resultados obtidos ao longo do tempo são os apresentados na Tabela 12. Na Figura 25 é possível analisar o gráfico da evolução do teor mássico de FAME ao longo do tempo nos 3 ensaios de transesterificação.

Tabela 12 - Resultados obtidos por Cromatografia Gasosa nas três reações de transesterificação.

1º Ensaio			2º Ensaio			3º Ensaio		
Nº da amostra	Tempo (min)	Teor de FAME (% m/m)	Nº da amostra	Tempo (min)	Teor de FAME (% m/m)	Nº da amostra	Tempo (min)	Teor de FAME (% m/m)
1	1,4	58,17	1	1,4	0,21	1	1,1	0,62
2	2,0	77,54	2	2,8	0,71	2	2,9	21,96
4	3,5	83,80	3	4,3	1,11	3	4,2	51,91
5	6,0	85,75	4	5,7	2,11	4	6,3	62,91
6	7,5	89,63	5	10,1	73,50	5	8,1	68,15
7	9,0	90,82	6	19,6	91,64	6	10,2	71,23
8	14,0	90,95	7	35,1	95,41	7	20,5	78,40
9	19,0	94,89	8	52,8	94,52	8	30,7	82,08
10	25,0	93,88	9	55,2	95,59	9	60,7	86,16
11	55,0	97,41	10	60,2	95,86	10	90,5	88,87
12	85,0	94,69	11	90,1	96,35	11	120,5	89,85
13	115,0	92,91						

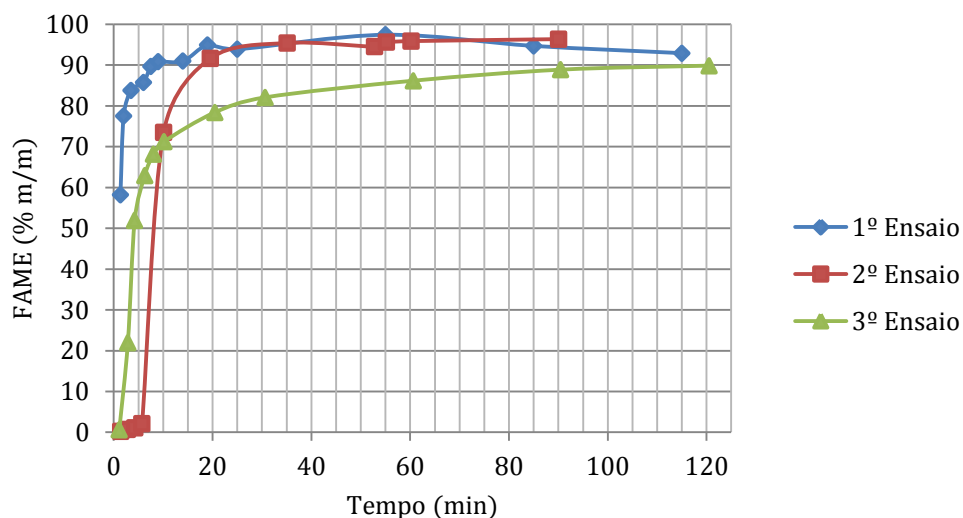


Figura 25 - Gráfico da evolução do teor de FAME ao longo do tempo para os 3 ensaios de transesterificação.

Tal como era previsto por estudos cinético anteriores (Noureddini 1997), a transesterificação decorreu muito rapidamente nos minutos iniciais e depois de forma menos célere. No entanto, existem diferenças nos resultados obtidos dos 3 ensaios.

No primeiro ensaio, a recolha da primeira amostra apresentou um atraso significativo, atrasando ligeiramente todas as recolhas seguintes e criando uma falha na obtenção de resultados na gama de concentrações entre 0 e 50%. O segundo ensaio inicia a rápida evolução de conversão de FAME relativamente tarde, devido a uma pobre mistura da transesterificação que se verificou nos primeiros 5 minutos, sendo depois ajustada. Contudo, os dois primeiros ensaios mostram resultados relativamente concordantes. A cinética é mais lenta no terceiro ensaio, tal como esperado, devido à menor concentração de catalisador utilizada. A composição de ésteres metílicos obtidos para cada ensaio no final da transesterificação são os apresentados na Tabela 13.

Tabela 13 - Composição dos FAME em cada ensaio de transesterificação.

Éster metílico		1º Ensaio	2º Ensaio	3º Ensaio
C16:0	Ácido palmítico	5,4 ±0,1	5,4 ±0,1	5,5 ±0,1
C18:0	Ácido esteárico	3,3	3,2	3,2
C18:1	Ácido oleico	47,4	47,3	47,1
C18:2	Ácido linoleico	42,5 ± 0,1	42,5 ±0,1	42,6 ±0,1
C20:0	Ácido araquídico	0,3	0,3	0,2
C20:1	Ácido eicosenóico	0,2	0,2	0,2
C22:0	Ácido beénico	0,8	0,8	0,8
C24:0	Ácido lignocérico	0,3	0,3	0,3

A composição de FAME não é exatamente igual entre os 3 ensaios de transesterificação, apresentando ligeiras variações relativamente à contribuição do ácido palmítico, esteárico, oleico e linoleico. Uma vez que a amostra recolhida representa um volume muito pequeno comparado com o da mistura reacional e a agulha da recolha de amostras não se encontra exatamente no mesmo sítio, estas diferenças não são significativas.

6.2.2. Biodiesel presente no petrodiesel

Atualmente é de elevada importância a nível comercial e industrial saber a percentagem de biodiesel presente no petrodiesel comercializado, uma vez que o limite estabelecido é de 7% (V/V). Com base na norma EN 14078, pretende-se desenvolver retas de calibração que permitam determinar o teor de FAME por espectroscopia de infravermelho em produtos petrolíferos líquidos. Para tal, é necessário saber à partida qual o teor de FAME no petrodiesel utilizado nas misturas, pelo que esta determinação foi realizada por cromatografia gasosa.

O resultado obtido corresponde a 5,5% (m/m) de ésteres metílicos, ou seja, considerando que o biodiesel produzido tem no mínimo uma pureza de 96,5%, existe no mínimo 5,7% (m/m) de biodiesel (produto) incorporado no petrodiesel que iremos utilizar.

6.3. Teor de FAME por Espectroscopia de Infravermelho

Este subcapítulo divide-se em várias partes. Primeiramente serão apresentados os resultados obtidos da mistura de biodiesel de óleo de soja com respetivo óleo de soja, seguidos dos resultados da transesterificação de óleo girassol e por fim resultados relativos a misturas de biodiesel de óleo de girassol com petrodiesel.

6.3.1. Mistura de biodiesel com óleo de soja

6.3.1.1. *Análise qualitativa*

Ao analisar no espectrofotómetro as amostras relativas a 0%, 25%, 50%, 75% e 100% de concentração volúmica de biodiesel no óleo, foram obtidos os respetivos espectros. A Figura 26 apresenta esses mesmos espectros sobrepostos.

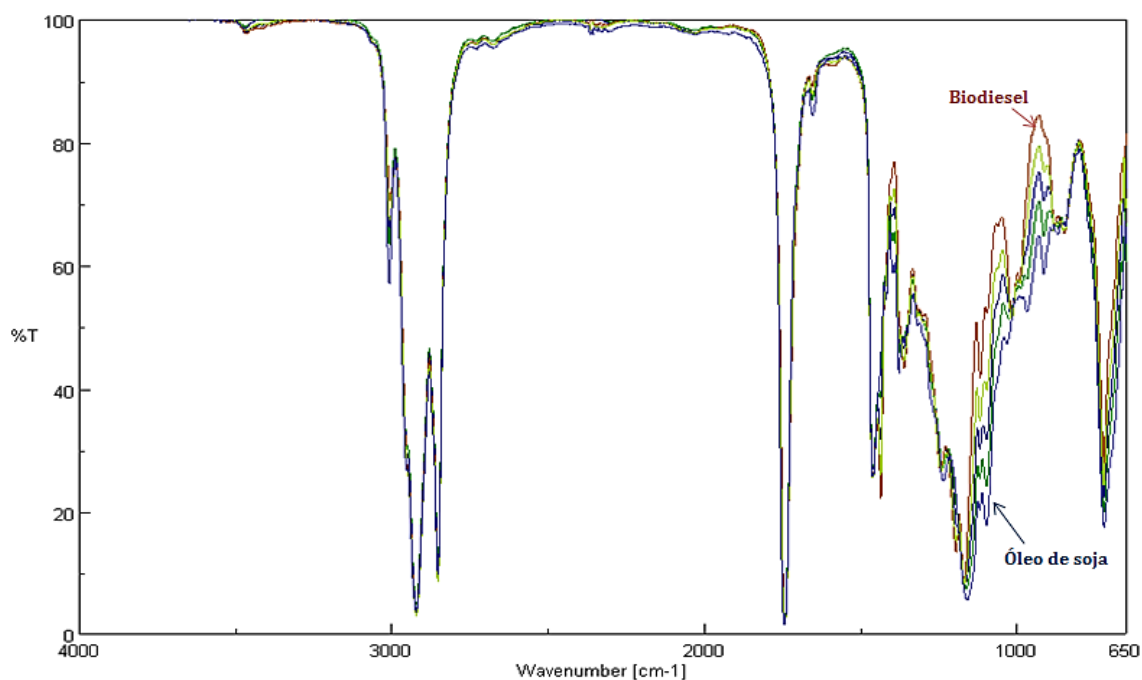


Figura 26 - Conjunto de espectros obtidos por FT-IR das amostras de diferentes concentrações de biodiesel.

É possível verificar que existem zonas de transmitância da radiação que diferem consoante a concentração de biodiesel presente na amostra. É esta variação que nos irá permitir quantificar o teor de FAME, para controlo da qualidade do biodiesel, através de um método de calibração. Deste modo, o passo seguinte foi dado no sentido da deteção do número de onda desses picos para serem posteriormente relacionados com grupos funcionais das moléculas onde se inserem. Baseado também na bibliografia consultada (Mahamuni and Adewuyi, 2009), foram detetados dois picos de transmitância no espectro do biodiesel e dois no espectro do óleo de soja. Para realizar a calibração utilizam-se valores de absorvância e não os valores de transmitância, uma vez que a lei de Lambert-Beer estabelece a relação entre a absorção da radiação e a concentração (Pavia et al. 2008). A Figura 27 apresenta os espectros com os respetivos valores do número de onda dos picos selecionados.

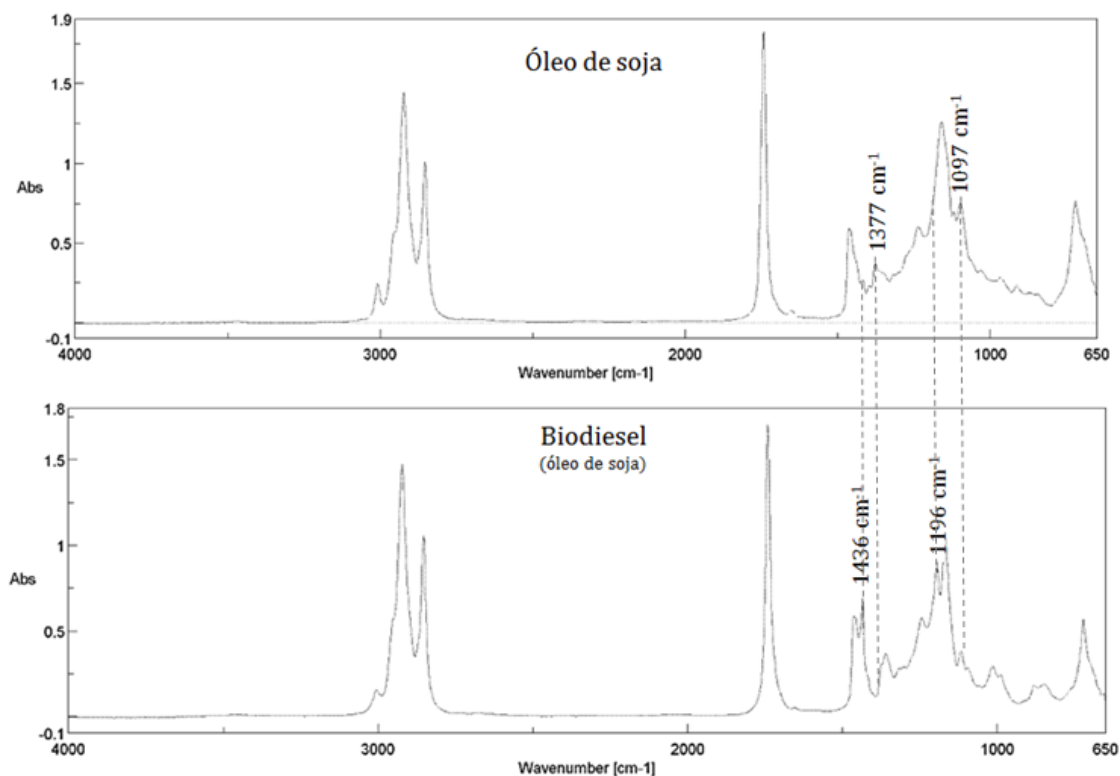


Figura 27 - Espectros de óleo de soja e de biodiesel e picos selecionados para calibração.

O pico que surge aos 1377 cm^{-1} no espectro de absorvância do óleo de soja indica a absorção da radiação da ligação OC-H_2 presente nos tri, di e monoglicerídeos. Este pico aparece no espectro do óleo de soja, mas não aparece no espectro do biodiesel e o valor da sua altura vai reduzindo com o aumento da concentração de biodiesel. Por estes motivos, este pico pode ser selecionado para realizar uma reta de calibração e ser posteriormente selecionado para quantificação do teor de FAME. Ainda no espectro do óleo de soja, detetou-se um pico aos 1097 cm^{-1} que indica a distensão axial assimétrica das ligações $\text{CH}_2\text{-O-C}$.

Na Figura 28 está representada a molécula de um triglicerídeo onde estão destacadas as ligações mencionadas que vibram ao absorver a radiação IV.

No espectro do biodiesel destacam-se os picos que se encontram aos 1436 e 1196 cm^{-1} . O primeiro, o que se localiza aos 1436 cm^{-1} , deve-se à flexão assimétrica do OC-H_3 presente nos ésteres metílicos. O segundo, que se localiza nos 1196 cm^{-1} , deve-se à distensão de $\text{CH}_3\text{-O-C}$. Na figura 28 estão selecionadas, na representação da molécula de um éster metílico de ácidos gordos, estas mesmas ligações que irão permitir a quantificação do teor de FAME.

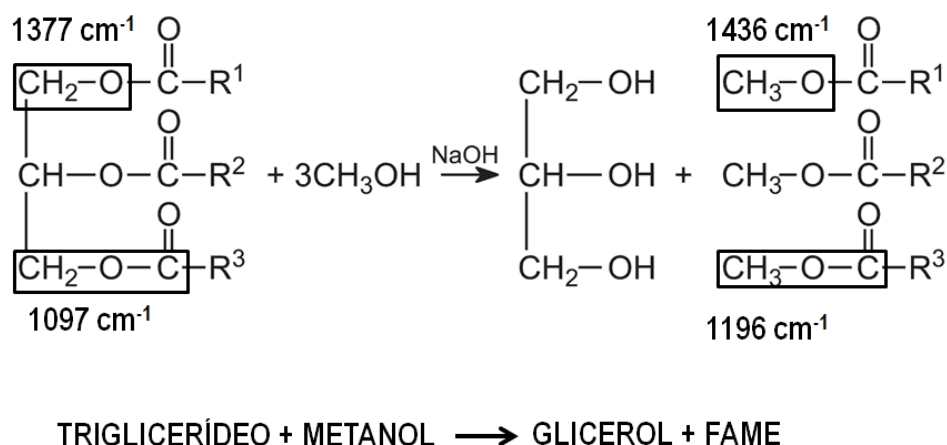


Figura 28 - Ligações selecionadas para quantificação e respectivos números de onda (Adaptado de Indiana University, 2014).

6.3.1.2. Retas de Calibração

Depois de selecionar os picos de referência que possivelmente permitiriam a quantificação do teor de FAME, realizaram-se as respectivas retas de calibração. Cada pico selecionado deu origem a uma reta de calibração. Apesar de ter sido selecionado o pico 1377 cm^{-1} , este foi à partida eliminado pois não permitiu realizar uma reta de calibração válida, já que na reta a absorvância apenas variava entre 0 e 0,02.

Na obtenção e validação de uma reta de calibração é importante ter em conta as suas características. Embora não exista uma base científica para os critérios de validação de uma reta de calibração, há um conjunto de regras que se seguem normalmente. Uma reta de calibração deve conter no mínimo 5 pontos, a gama de valores deve diferir no mínimo de um fator de 10 (se o mínimo for 3%, a reta deve alcançar no mínimo os 30%, por exemplo) e o coeficiente de correlação (r) deve ser superior a 0,995 (Alves 2009). Por questões práticas, ter-se-á em consideração o coeficiente de determinação (r^2) na avaliação da qualidade das retas obtidas.

As retas obtidas estão apresentadas no Anexo B. A Tabela 14 contém as características dessas mesmas retas.

Tabela 14 - Características das retas obtidas.

Número de onda (cm^{-1})	Equação da reta	r^2
1196	$y=0,0054x+0,0056$	0,999
1436	$y=0,003x+0,0998$	0,999
1097	$y=-0,0025x-0,3542$	0,999

Verifica-se que praticamente todas as retas obtidas apresentam um elevado coeficiente de determinação, mas para averiguar a sua adequabilidade e aplicabilidade seriam necessárias amostras para validação. Os resultados obtidos com estas retas são apresentados posteriormente (no subcapítulo 6.3.2.2).

6.3.2. Transesterificação com óleo de girassol

Para realizar a monitorização da transesterificação foi realizada inicialmente a análise qualitativa dos espectros obtidos por espectroscopia de infravermelho do biodiesel e da sua matéria-prima e consequente seleção dos picos para a realização de retas de calibração. De seguida obtêm-se as retas de calibração, considerando diferentes formas de manipulação do espectro, as quais irão permitir obter os resultados do teor mássico de FAME ao longo do tempo. Por fim, realizou-se a comparação dos resultados obtidos por espectroscopia de infravermelho com os resultados obtidos por cromatografia gasosa. Os espectros das amostras foram obtidos em triplicado, sendo que os resultados são expressos em valores médios.

6.3.2.1. *Análise qualitativa*

Para esta fase, compararam-se os espectros do biodiesel produzido, selecionando a amostra que apresentava maior teor mássico de FAME determinado por cromatografia gasosa, com os espectros do óleo de girassol utilizado na transesterificação. Estes espectros foram utilizados para comparação e deteção de diferenças entre picos. É apresentado na Tabela 15 o número de onda relativo aos picos detetados nos espectros e a descrição do movimento vibracional induzido pela absorção da radiação de infravermelho a essa frequência

As bandas detetadas enquadram-se nas bandas detetadas por outros autores. No artigo que publicou em 2009, Mahamuni, apresenta a deteção também em ambos os espectros bandas localizadas entre os 3000 e 2800 cm^{-1} e entre 1800 e 1700 cm^{-1} . No espectro do biodiesel detetou também bandas entre 1447 e 1425 cm^{-1} e entre 1200 e 1188 cm^{-1} e no espectro do óleo bandas entre 1400 e 1370 cm^{-1} e entre 1111 e 1075 cm^{-1} (Mahamuni and Adewuyi 2009).

Dos picos detetados, selecionaram-se aqueles que apresentam uma maior variação de altura, ou seja, que em princípio permitem obter retas de calibração com maior qualidade uma vez que a gama de valores é maior. Assim foram selecionados os picos

localizados aos 965 cm^{-1} e 1097 cm^{-1} do espectro do óleo de girassol e 1196 cm^{-1} e 1436 cm^{-1} do espectro do biodiesel. Os espectros da absorvância e os picos selecionados para realizar as retas de calibração estão apresentados na Figura 29.

Tabela 15 - Picos detetados nos espectros de óleo de girassol e biodiesel e caracterização do movimento vibracional.

	Número de onda (cm^{-1})	Descrição do movimento vibracional
Picos presentes em ambos os espectros	3007	
	2924 - 2923	Distensão de C-H
	2853	
	1743-1741	Distensão de C=O
	1654	Distensão de C=C
	1459 - 1464	Flexão assimétrica de CH_3
	1244-1237	Flexão assimétrica de C-H
	1026-1031	Flexão assimétrica de C-H
	913	
	843	Flexão de =C-H
Picos presentes no espectro de biodiesel	722	(Flexão de CH_2) _n , n>4
	1436	Flexão assimétrica de OC- H_3
	1196	Distensão de $\text{CH}_3\text{-O-C}$
Picos presentes no espectro de óleo girassol	1417	
	1377	Flexão assimétrica de CH_3
	1160	
	1119	
	1097	Distensão de C-O
	1032	
	965	

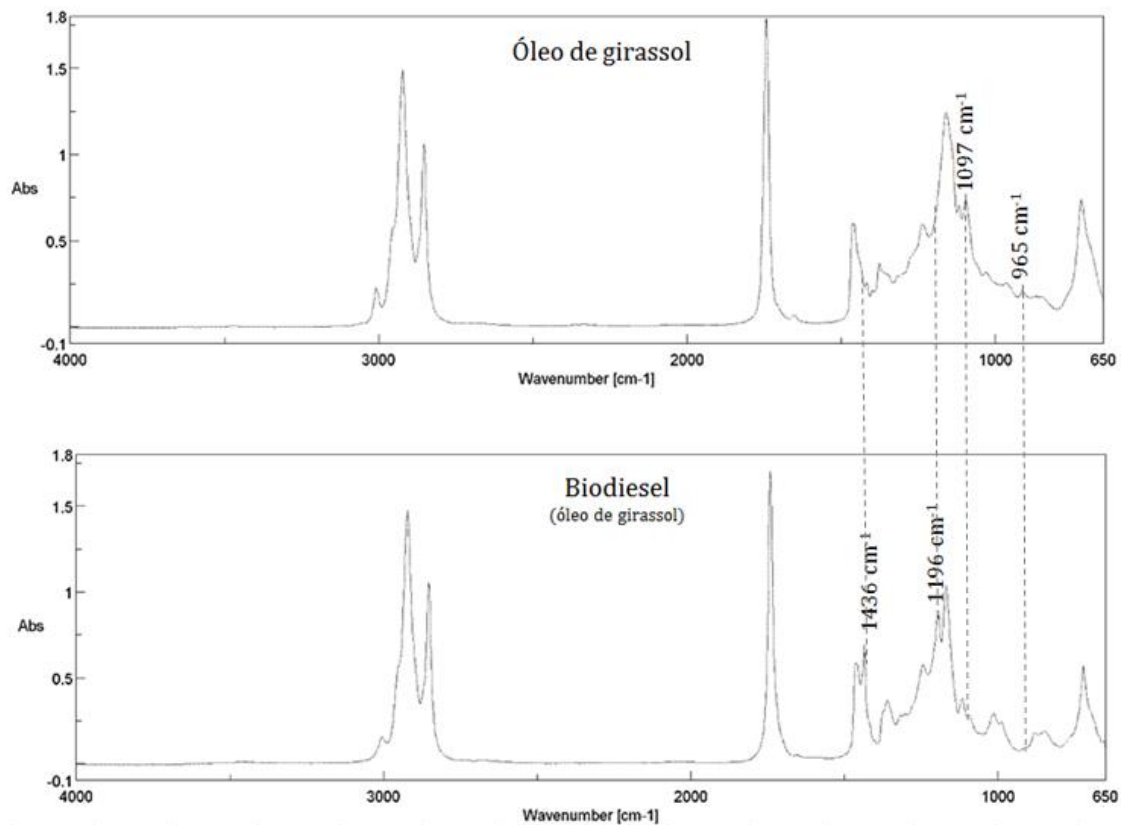


Figura 29 - Espectros de óleo girassol e de biodiesel e respectivos picos selecionados para realização de retas de calibração (1436, 1196, 1097 e 965 cm^{-1}).

6.3.2.2. Teor de FAME obtido a partir de retas de calibração da mistura biodiesel – óleo de soja

Aplicando a espectroscopia de infravermelho, quantificou-se as amostras recolhidas do primeiro ensaio de transesterificação utilizando as retas de calibração das misturas de biodiesel com óleo de soja (subcapítulo 6.3.1.2). Os resultados obtidos são os apresentados na Tabela 16.

Verifica-se que apesar das retas apresentarem um elevado coeficiente de determinação, não permitem uma quantificação exata do teor de FAME, apenas uma aproximação, sendo que é muito mais precisa para elevados valores de FAME.

Ao observar a melhor aproximação, obtida pela reta correspondente à calibração usando o pico a 1097 cm^{-1} , verifica-se uma variação de 10%, inferior à obtida por Dubé no seu estudo publicado em 2004 utilizando a variação do pico localizado aos 1378 cm^{-1} (Dubé et al. 2004).

Tabela 16 – Teor de FAME (% m/m) obtido por CG e por FT-IR utilizando as retas de calibração geradas a partir dos diferentes picos de mistura de biodiesel de soja com óleo de soja (1436, 1196 e 1097 cm^{-1}).

Amostra	Tempo (min)	CG	Teor de FAME (% m/m)					
			FT-IR					
			1436 (cm^{-1})	Variação (%)	1196 (cm^{-1})	Variação (%)	1097 (cm^{-1})	Variação (%)
1	1,83	58,17	72,47	24,59	66,96	15,10	64,00	10,01
2	2,0	77,54	88,18	13,72	84,51	8,99	81,56	5,19
4	3,5	83,80	92,92	10,89	88,86	6,03	85,22	1,70
5	6,0	85,75	95,09	10,89	91,88	7,15	86,96	1,40
6	7,5	89,63	94,38	5,30	93,02	3,78	87,74	2,11
7	9,0	90,82	96,34	6,07	94,52	4,07	87,68	3,46
8	14,0	90,95	95,57	5,08	94,90	4,34	89,29	1,83
9	19,0	94,89	96,24	1,42	95,61	0,76	89,84	5,33
10	25,0	93,88	97,71	4,07	96,26	2,54	89,67	4,49
11	55,0	97,41	98,12	0,73	96,86	0,57	90,23	7,37
12	85,0	94,69	98,14	3,65	97,90	3,40	91,39	3,48
13	115,0	92,91	95,81	3,12	96,45	3,81	91,89	1,09

6.3.2.3. Retas de calibração

Como foi necessário avaliar qual a melhor forma de cálculo do valor da altura do pico, foram realizadas 2 retas para cada pico, considerando para uma o cálculo com “uma base” e para a outra considerando “duas bases”. A Figura 30 apresenta, utilizando o pico localizado a 1436 cm^{-1} como exemplo, a quantificação da altura de um pico pelos dois métodos realizados.

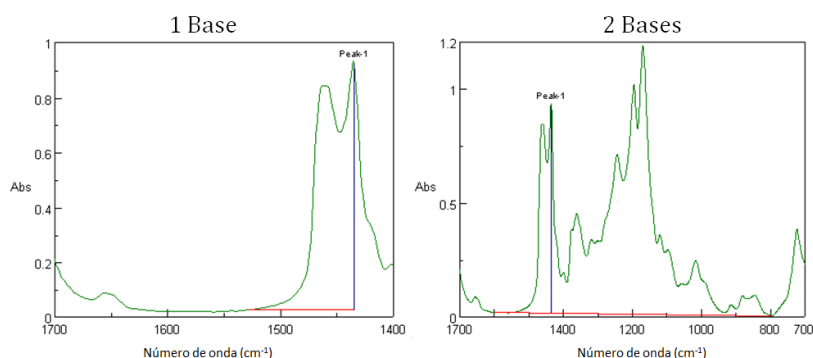


Figura 30 - Diferença entre cortes de um pico considerando 1 ou 2 bases de referência.

Uma vez que as retas de calibração serão realizadas em função da variação da altura dos picos de absorção, a manipulação destes espectros para efeitos de contabilização da

altura do pico é um fator muito importante (Stuart 2004). Assim, estudou-se como variava a quantificação do teor de FAME em função do tipo de manipulação efetuada. Para tal, foram utilizadas as amostras recolhidas no segundo ensaio de transesterificação, uma vez que estas permitiam uma gama de valores superior às recolhidas no primeiro ensaio.

Foram estudadas as seguintes variantes: utilização de um acessório que cobre a célula de ATR-FT-IR, acumulação de espectros e autocorreção ATR e “*auto baseline*” do espectro. A implementação das alterações impostas por estas opções de manipulação foram aceites ou descartadas consoante a qualidade das retas de calibração geradas e dos resultados obtidos pelas mesmas.

A acumulação de espectros realiza um espectro médio de um certo conjunto de espectros, esta funcionalidade apresenta interesse pois facilita a manipulação dos mesmos uma vez que estaríamos a utilizar um número mais reduzido de espectros. A autocorreção ATR remove efeitos relativos à dispersão da radiação e o “*auto baseline*” impõe uma base automática no espectro relativamente a uma transmitância de 100%. Os resultados obtidos realizando estas alterações são apresentadas na Tabela 17.

Tabela 17 – Comparação do teor de FAME (%) obtido pela monitorização do pico aos 1436 cm⁻¹ considerando diferentes formas de manipulação do espectro.

Teor de FAME (% m/m)									
Nº	CG	FT-IR							
		Sem Manipulação	Variação (%)	Acumulados	Variação (%)	Correção ATR e “ <i>auto baseline</i> ”	Variação (%)	Com acessório	Variação (%)
0	0,00	0,31	-	0,86	-	1,88	-	14,12	-
1	0,21	-0,92	538,69	-0,36	270,27	- 0,21	198,63	-2,05	1073,20
2	0,71	1,27	79,93	1,40	99,24	2,27	221,87	-5,13	828,22
3	1,11	0,73	34,56	1,29	16,19	1,29	16,06	-5,07	556,34
4	2,11	2,57	21,63	3,13	48,07	3,55	68,07	-4,33	305,21
5	73,50	72,68	1,11	73,00	0,68	71,92	2,15	97,67	32,88
6	91,64	92,47	0,91	92,67	1,13	91,85	0,24	99,07	8,11
7	95,41	94,06	1,41	94,30	1,17	93,92	1,57	87,22	8,58
8	94,52	95,51	1,05	95,72	1,27	95,35	0,87	113,67	20,26
9	95,59	95,09	0,53	95,32	0,29	94,97	0,65	93,47	2,22
10	95,86	94,98	0,92	95,17	0,73	94,27	1,66	92,32	3,69
11	96,35	95,63	0,74	94,32	2,11	95,92	0,44	66,05	31,44

Analisando a Tabela 17 e comparando os resultados obtidos sem manipulação com os obtidos pela acumulação dos espectros, verifica-se que nenhuma das aproximações é notoriamente melhor que a outra. Para valores de teor de FAME reduzidos, a variação percentual é maior uma vez que se divide a diferença de resultados pelo resultado obtido por cromatografia. Como este é reduzido, uma pequena diferença resulta numa grande

variação percentual. Analisando ao pormenor, a melhor aproximação é a que utiliza a média de todos os espectros e não o resultado do espectro médio (acumulado). Deste modo opta-se por não realizar a acumulação de espectros.

Tendo em atenção os resultados obtidos pela correção ATR e “*auto baseline*”, tal como se verificou anteriormente, a variação percentual para teores de FAME mais reduzidos são muito elevados. Analisando a diferença entre os resultados obtidos com e sem correção, é seguro aferir que a correção não melhora a aproximação aos valores reais (obtidos por cromatografia), pelo que se opta por não utilizar esta manipulação.

Os resultados obtidos utilizando a peça sobreposta à célula são claramente os que mais distam da realidade, pelo que é seguro aferir que a melhor opção é não a utilizar.

Deste modo conclui-se que a melhor forma de obter as retas de calibração é considerando todos os espectros obtidos, sem correção ATR e “*auto baseline*” e realizar a leitura das amostras sem o acessório que cobre a célula.

Atendendo às considerações a cima descritas e utilizando os picos localizados a 967 cm^{-1} , 1097 cm^{-1} , 1196 cm^{-1} , 1436 cm^{-1} foram realizadas 8 retas de calibração, uma vez que se consideraram os limites desses mesmos picos em 1 e 2 bases. Uma vez que os espectros da mesma amostra apresentavam algumas diferenças relativamente à intensidade dos picos de absorção, a quantificação do teor de FAME baseou-se numa razão entre picos, ou seja, considerou-se a altura de um pico que varia consoante o teor de FAME com um que é independente desta variável. Na Tabela 18 estão apresentados os pormenores relativos a este tipo de quantificação.

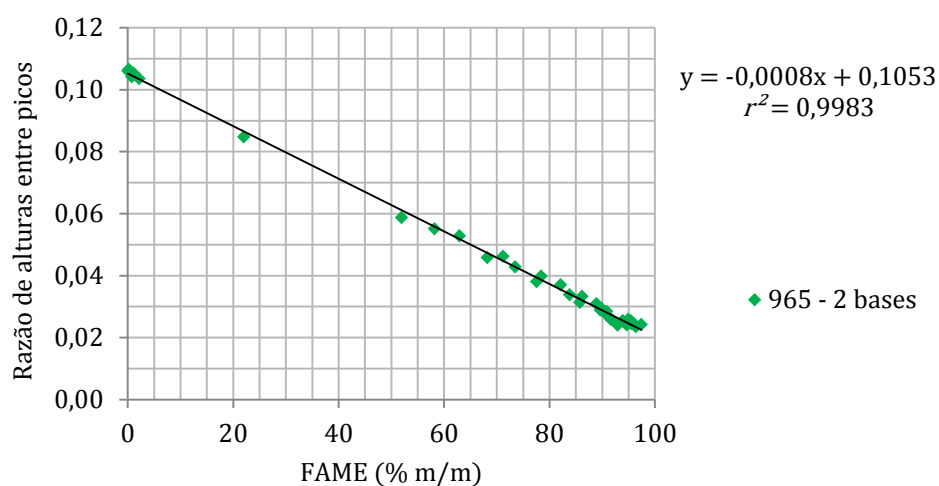
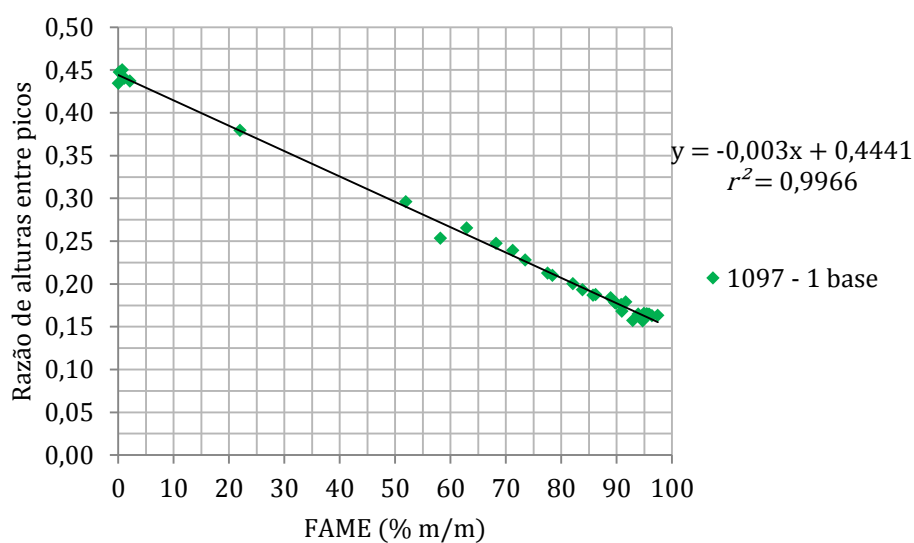
Tabela 18 - Picos seleccionados para realizar as retas de calibração e respetivas zonas de corte.

	Número de onda (cm^{-1})		Número de onda (cm^{-1})
Picos seleccionados	965	Pico de referência	1742
	1097		
	1196		
	1436		
Zonas de corte 1 base	1598	Zonas de corte - 1 base	1830
Zonas de corte 2 bases	1598 797	Zonas de corte - 2 bases	1830 1670

As retas obtidas têm a contribuição de espectros obtidos dos 3 ensaios de transesterificação (Anexo C) estando apresentadas na Tabela 19. As que apresentam um coeficiente de determinação superior a 0,995, ou seja, que obedecem aos critérios de validação de uma reta de calibração, são apresentadas na Figura 31, 32 e 33.

Tabela 19 - Retas de calibração obtidas para quantificação do teor de FAME (%).

	Número de onda (cm ⁻¹)	Equação da reta	r^2
1 Base	965	$y = -0,0009x + 0,1475$	0,986
	1097	$y = -0,003x + 0,4441$	0,997
	1196	$y = 0,0013x + 0,3775$	0,892
	1436	$y = 0,0019x + 0,1919$	0,973
2 Bases	965	$y = -0,0008x + 0,1053$	0,998
	1097	$y = -0,0029x + 0,4145$	0,998
	1196	$y = 0,0014x + 0,3561$	0,916
	1436	$y = 0,002x + 0,1836$	0,975

Figura 31 - Reta de calibração obtida a partir do pico localizado ao número de onda 965 cm⁻¹ (2 bases).Figura 32 - Reta de calibração obtida a partir do pico localizado ao número de onda 1097 cm⁻¹ (1 base).

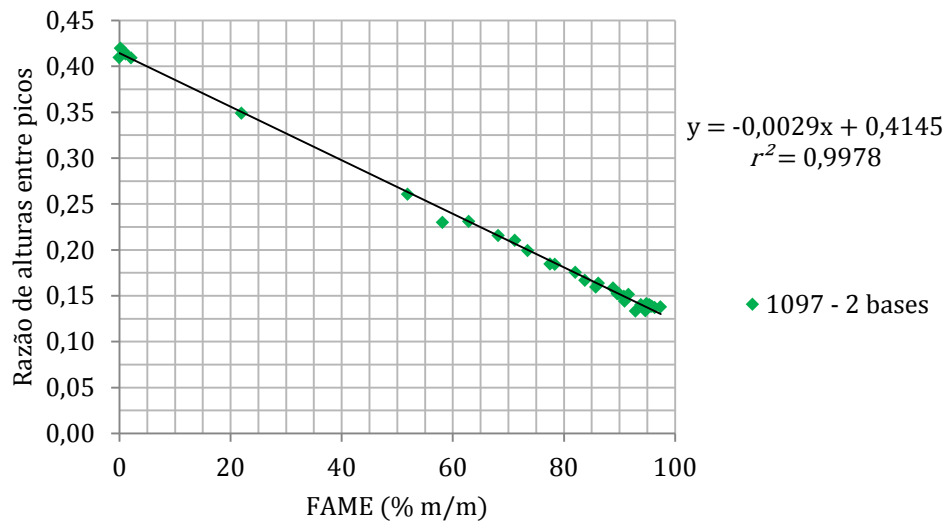


Figura 33 - Reta de calibração obtida a partir do pico localizado ao número de onda 1097 cm⁻¹ (2 bases).

6.3.2.4. *Análise quantitativa de Teor de FAME*

Foram obtidos os valores do teor de FAME (% m/m) através das 8 retas realizadas de modo a perceber qual delas permite obter a melhor aproximação. Foram utilizados os espectros relativos às amostras recolhidas durante o terceiro ensaio de transesterificação nesta fase do trabalho, uma vez que foi o ensaio que permitiu recolher um conjunto de amostras com maior representatividade, ou seja, uma grande gama de valores de teor de FAME com uma evolução mais lenta. Os resultados obtidos são os apresentados na Tabela 20.

Tabela 20 - Resultados do teor de FAME (% m/m) por FT-IR pela monitorização dos picos localizados a 965, 1097, 1196 e 1436 cm^{-1} , considerando 1 e 2 bases de referência para o seu corte.

Amostra	CG	Teor de FAME (% m/m)							
		FT-IR							
		965 cm^{-1}		1097 cm^{-1}		1196 cm^{-1}		1436 cm^{-1}	
		1b ¹	2b ²	1b	2b	1b	2b	1b	2b
1	0,62	7,14	7,75	2,44	2,37	-14,08	-13,42	-6,46	-6,40
2	21,96	19,91	24,23	22,01	22,54	38,23	36,87	26,55	26,41
3	51,91	42,58	54,79	50,14	52,77	83,40	78,40	65,38	64,44
4	62,91	51,34	61,74	60,46	62,90	92,86	87,96	76,74	75,71
5	68,15	62,76	67,89	66,59	68,13	86,83	84,16	77,10	76,71
6	71,23	66,64	69,49	69,32	69,92	89,44	88,02	79,95	79,79
7	78,40	78,41	77,12	79,22	78,94	82,48	82,83	81,09	81,22
8	82,08	82,71	80,36	82,43	81,90	79,52	80,49	81,67	81,91
9	86,16	87,94	84,76	86,69	85,97	79,50	80,91	83,75	84,05
10	88,87	88,96	87,55	88,04	87,74	82,24	82,89	85,54	85,64
11	89,85	91,04	89,32	90,14	89,76	83,39	84,21	86,33	86,51

¹ 1b – corte do pico considerando 1 base de referência² 2b – corte do pico considerando 2 bases de referência

Através da análise dos resultados obtidos é possível verificar que há claramente dois conjuntos de retas que não permitem realizar a correta quantificação do teor de FAME, mais concretamente as que correspondem aos picos 1196 cm^{-1} e 1436 cm^{-1} .

Nos dois grupos de retas restantes, utilizando os picos a 965 cm^{-1} e 1097 cm^{-1} , verifica-se que apesar de apresentar uma boa correlação, a baixos teores de FAME a diferença entre os valores obtidos e o valor real é bastante elevada. Ao analisar mais detalhadamente os resultados obtidos por cada reta, é possível afirmar que a melhor aproximação é obtida pela monitorização do pico aos 1097 cm^{-1} considerando 2 bases de referência no seu corte. A variação entre estes dois resultados apresenta-se na Tabela 21. O gráfico que compara os resultados obtidos por cromatografia gasosa e os obtidos por espectroscopia de infravermelho está apresentado na Figura 34.

Tabela 21 - Valores obtidos por cromatografia gasosa e valores obtidos por FT-IR a partir da monitorização do pico aos 1097 cm⁻¹ considerando 2 bases de referência.

FAME (% m/m)		
CG	FT-IR	Variação (%)
0,62	2,37	280,83
21,96	22,54	2,64
51,91	52,77	1,65
62,91	62,90	0,02
68,15	68,13	0,04
71,23	69,92	1,83
78,40	78,94	0,69
82,08	81,90	0,22
86,16	85,97	0,23
88,87	87,74	1,27
89,85	89,76	0,11

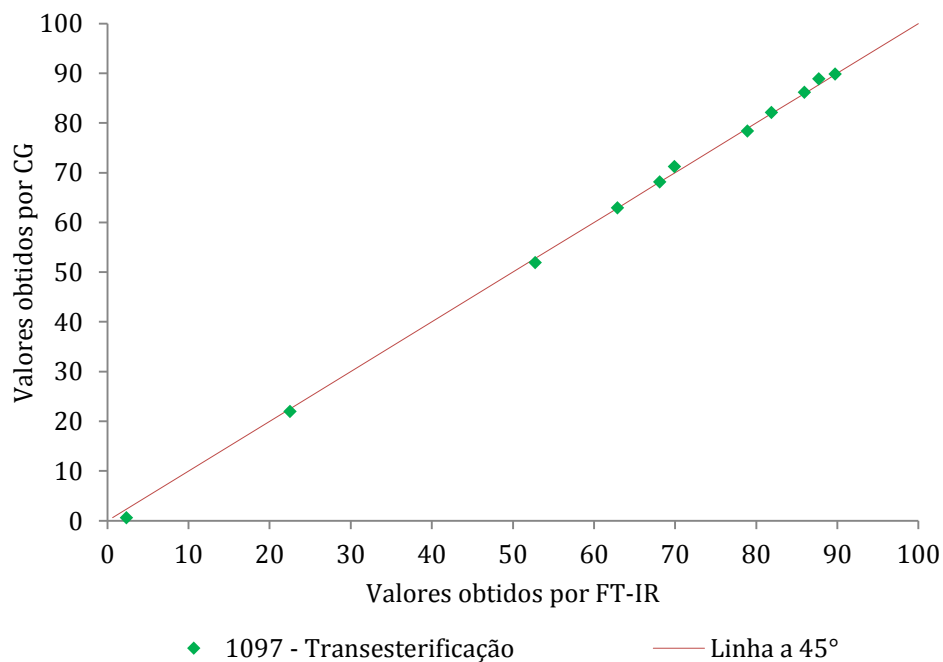


Figura 34- Relação entre os valores obtidos por cromatografia gasosa e espectroscopia de infravermelho obtidos pela variação do pico aos 1097 cm⁻¹.

Verifica-se uma elevada concordância entre os resultados obtidos por FT-IR e por CG, expeto para teores inferiores a 20% m/m. Outros autores, no entanto, conseguiram realizar a quantificação de baixos teores de FAME; Soares, por exemplo, alcançou uma

significância de 95% para teores de FAME entre 1 e 40% utilizando o método de calibração PLS (*Partial Least Squares*) (Soares et al. 2008).

A reta a 45° na Figura 31 representa o erro nulo entre os valores obtidos por CG e por FT-IR, ou seja, quanto mais próximos da reta, maior é a precisão do modelo desenvolvido e quanto mais afastados, maior é o erro. Uma vez que os pontos estão muito próximos e até sobrepostos à reta, verifica-se a elevada precisão do método desenvolvido.

Para alcançar uma maior precisão na detecção de baixo teor de ésteres metílicos seria necessário criar uma reta de calibração específica para percentagens mássicas entre 0 e 10. Adotando duas zonas de proporcionalidade linear, entre a concentração e a absorvância, em toda a extensão da gama de concentrações, segundo a lei de Lambert-Beer, seria possível obter melhores resultados em toda a gama de concentrações.

6.3.3. Mistura de Biodiesel com Óleo Girassol

Nesta fase do trabalho foram realizados dois grupos de misturas, um para realização das retas de calibração e outro para validação da reta.

O biodiesel utilizado foi o obtido pela transesterificação no 3º ensaio e tem uma pureza de 89% m/m. Assim, o teor de FAME de cada amostra preparada foi convertido em função da pureza do biodiesel utilizado. Assim, na Tabela 22 estão apresentadas as misturas preparadas e o respetivo teor de FAME.

Tabela 22 - Percentagem de Biodiesel misturado com óleo girassol para calibração e validação.

<i>Calibração</i>		<i>Validação</i>	
Biodiesel % (m/m)	FAME % (m/m)	Biodiesel % (m/m)	FAME % (m/m)
0,0	0,0	15,0	13,5
10,0	9,0	25,0	22,5
20,0	18,0	40,0	36,0
30,0	27,0	60,0	53,9
50,0	45,0	80,0	71,9
70,0	62,9		
90,0	80,9		
100,0	89,9		

6.3.3.1. Retas de Calibração

As retas de calibração obtidas seguiram o método que demonstrou ser mais eficaz no subcapítulo anterior e estão apresentadas na Figura 35, 36, 37 e 38.

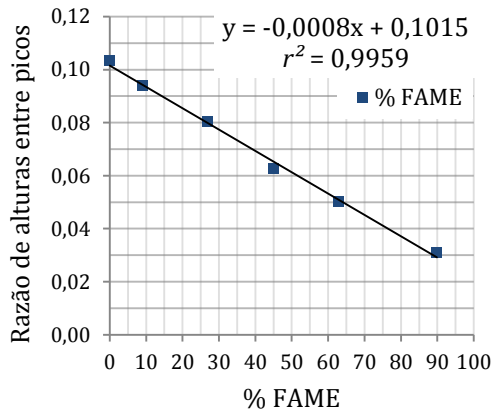


Figura 35 - Reta de calibração obtida pela variação da intensidade do pico de absorção a 965 cm⁻¹.

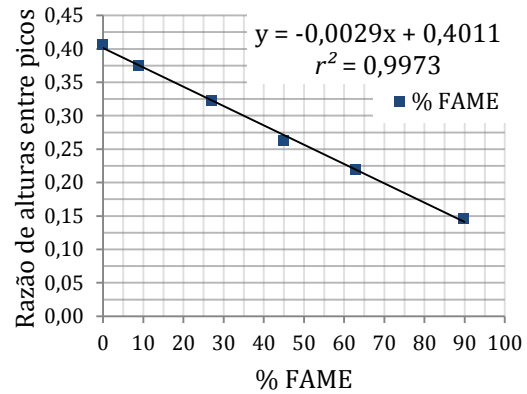


Figura 36 - Reta de calibração obtida pela variação da intensidade do pico de absorção a 1097 cm⁻¹.

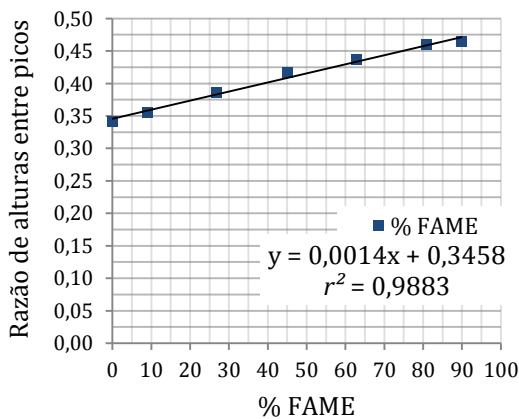


Figura 37 - Reta de calibração obtida pela variação da intensidade do pico de absorção a 1196 cm⁻¹.

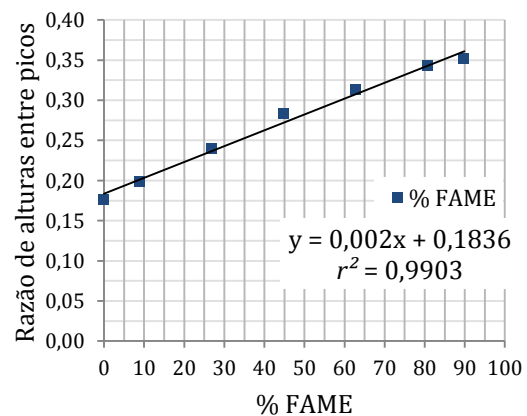


Figura 38 - Reta de calibração obtida pela variação da intensidade do pico de absorção a 1436 cm⁻¹.

6.3.3.2. Validação

Utilizando as amostras preparadas para validação, obteve-se os resultados apresentados na Tabela 23.

Tabela 23 - Valores obtidos de teor mássico de FAME (%) para as amostras de validação.

Amostra	Teor de FAME (% m/m)								
	CG	FT-IR							
		965 cm ⁻¹	Variação	1097 cm ⁻¹	Variação	1196 cm ⁻¹	Variação	1436 cm ⁻¹	Variação
1	13,5	13,3	1,1%	12,7	6,2%	11,6	13,8%	12,3	9,1%
2	22,5	13,4	40,6%	12,9	42,5%	13,1	41,9%	14,6	35,3%
3	36,0	36,6	1,6%	35,1	2,5%	40,7	13,0%	39,6	10,1%
4	53,9	55,0	1,9%	53,2	1,3%	50,0	7,3%	53,7	0,4%
5	71,9	72,6	1,0%	71,2	1,0%	71,5	0,5%	72,1	0,3%

Verifica-se que para 4 das 5 amostras de validação utilizadas, o teor de FAME real e o obtido através de espectroscopia de infravermelho é muito aproximado. O teor mássico de FAME obtido por espectroscopia de infravermelho para a amostra número 2 apresenta uma variação muito grande do valor real. Tendo em consideração que tal se verifica nos quatro números de onda, isto deve-se provavelmente a um erro na preparação da mistura. Apesar da deteção do teor de FAME em misturas possa ser útil para detetar misturas de óleo ilegais, é importante verificar se é possível gerar retas de calibração através de misturas preparadas que consigam quantificar o teor de FAME em amostras retiradas de uma reação de transesterificação.

Mais uma vez verifica-se que as regiões do espectro que melhor permitem realizar esta quantificação são a 965 e 1097 cm⁻¹.

6.3.3.3. Análise quantitativa

Utilizou-se as amostras do 3º ensaio de transesterificação para analisar a qualidade das aproximações obtidas. Os resultados são os apresentados na Tabela 24.

Tabela 24 - Resultados do teor de FAME (% m/m) obtidos por FT-IR, pela monitorização dos picos localizados a 965, 1097, 1196 e 1436 cm^{-1} , resultantes da mistura de biodiesel com óleo de girassol a diferentes proporções.

Amostra	CG	Teor de FAME (% m/m)							
		965 cm^{-1}	Variação	1097 cm^{-1}	Variação	1196 cm^{-1}	Variação	1436 cm^{-1}	Variação
1	0,6	9,1	1414,9%	5,3	789,4%	-4,7	883,1%	-3,3	650,2%
2	22	23,2	5,6%	23,3	5,9%	41,4	88,2%	28,1	27,8%
3	51,9	52,0	0,1%	51,6	0,5%	80,9	55,9%	63,7	22,7%
4	62,9	58,4	7,1%	61,3	2,5%	90,2	43,5%	73,6	17,1%
5	68,2	66,9	1,9%	66,4	2,7%	86,7	27,1%	75,1	10,1%
6	71,2	66,6	6,5%	68,1	4,3%	90,4	27,0%	77,9	9,4%
7	78,4	74,4	5,2%	76,8	2,0%	85,7	9,2%	79,3	1,1%
8	82,1	77,8	5,3%	79,8	2,8%	83,8	2,1%	80,0	2,5%
9	86,2	82,4	4,4%	83,9	2,7%	84,9	1,5%	82,4	4,5%
10	88,9	85,1	4,2%	85,6	3,7%	86,5	2,7%	83,7	5,8%
11	89,9	86,7	3,5%	87,4	2,8%	87,0	3,2%	84,1	6,5%

Novamente, verifica-se que a melhor aproximação é alcançada pelo pico localizado a 1097 cm^{-1} , que traduz a absorção da radiação pela ligação C-O presente nos triglicerídeos (óleo vegetal). No entanto, esta aproximação não é tão precisa como a obtida através de amostras retiradas ao longo da transesterificação, como se pode verificar na Figura 39. A quantificação do teor de FAME é mais precisa utilizando amostras da transesterificação uma vez que possibilita que sejam contabilizados também os mono e diglicerídeos que ainda não reagiram.

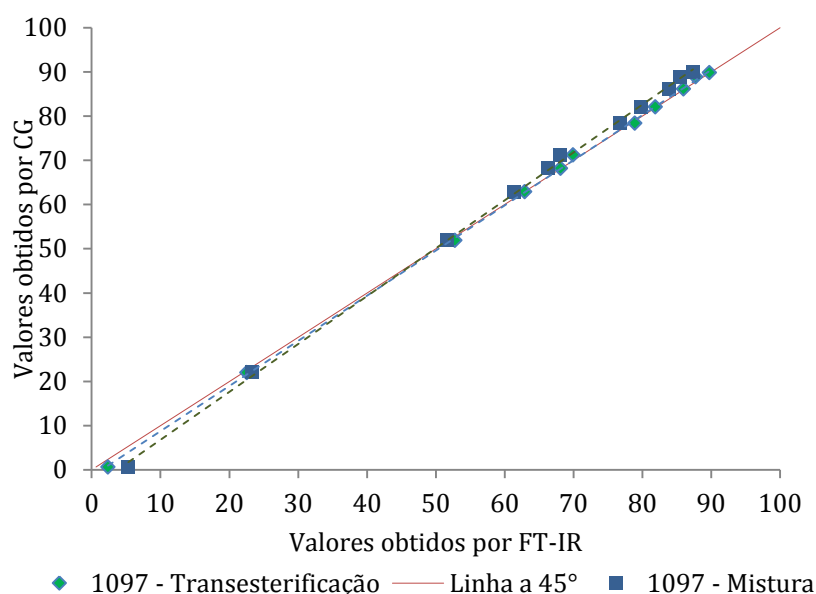


Figura 39 - Relação entre valores reais e obtidos pela calibração obtida através de amostras retiradas ao longo da reação e as obtidas pela mistura de óleo e biodiesel pela monitorização do pico aos 1097 cm^{-1} .

6.3.4. Mistura de Biodiesel com Petrodiesel

Um método similar ao apresentado no subcapítulo 6.3.3. foi desenvolvido para determinar a concentração mássica de biodiesel presente no petrodiesel. Com este estudo pretende-se controlar as misturas e validar se se encontram dentro dos limites admissíveis.

Considerando a concentração de biodiesel presente no petrodiesel determinada por cromatografia gasosa (5,7% m/m) foram preparados 2 grupos de amostras, um para calibração e outro para validação. Na Tabela 25 estão apresentadas as misturas preparadas e a respetiva concentração de biodiesel (% m/m).

Tabela 25 - Percentagem de Biodiesel misturado no petrodiesel para calibração e validação.

<i>Calibração</i>		<i>Validação</i>	
Biodiesel adicionado ao Petrodiesel % (m/m)	Biodiesel % (m/m)	Biodiesel adicionado ao Petrodiesel % (m/m)	Biodiesel % (m/m)
0,0	5,7	2,0	7,6
5,0	10,4	20,0	24,6
10,0	15,1	40,0	43,4
25,0	29,3	70,0	71,7
35,0	38,7	60,0	62,3
50,0	52,8	80,0	81,1
75,0	76,4		
90,0	90,6		
100,0	100,0		

6.3.4.1. Retas de Calibração

Uma vez que se realizou a mistura de biodiesel com um novo componente, o petrodiesel, é necessário realizar uma nova comparação dos espectros e seleção de novos picos para calibração. A Figura 40 apresenta a comparação entre o espectro de biodiesel de girassol utilizado nas misturas e o espectro de petrodiesel e os picos selecionados.

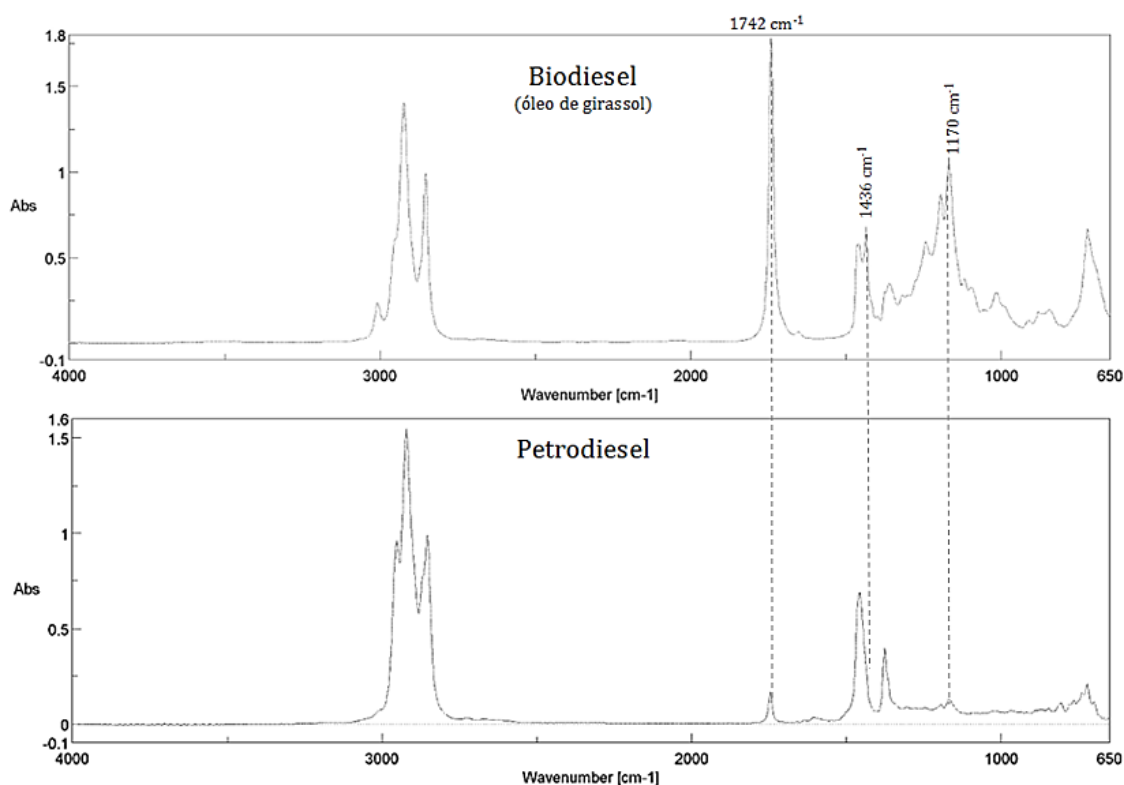


Figura 40 - Espectro de absorção de biodiesel e petrodiesel e picos selecionados para calibração (1742, 1436 e 1170 cm^{-1}).

Pela sobreposição dos espectros conclui-se que os picos que representam maior variação, e que serão utilizados para calibração, são os apresentados na Tabela 26.

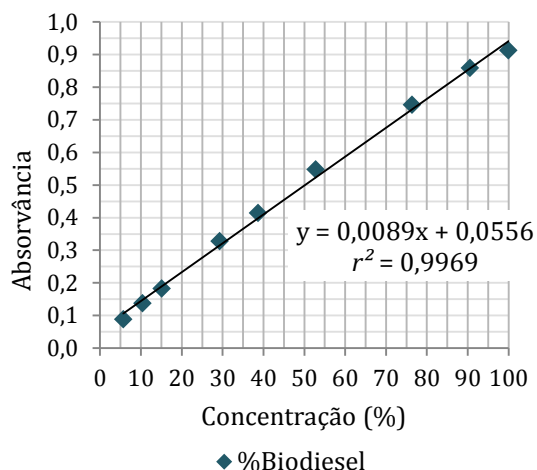
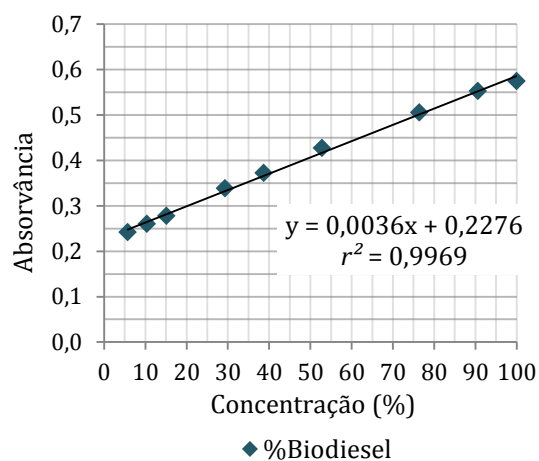
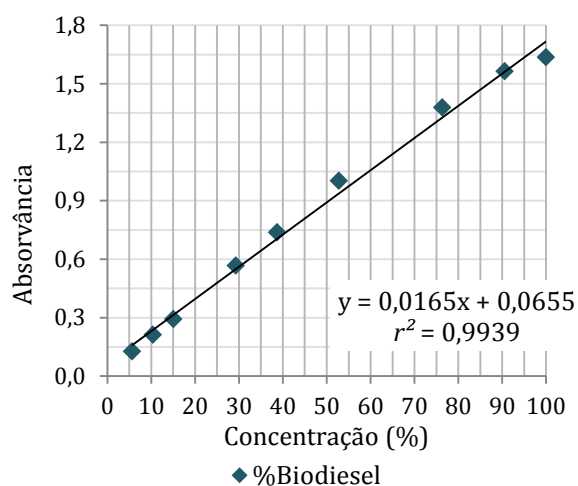
Tabela 26 - Picos detetados nos espectros de biodiesel e petrodiesel e caracterização do movimento vibracional.

Número de onda (cm^{-1})	Descrição do movimento vibracional
1436	Flexão assimétrica de OC-H_3 presente no biodiesel
1170	Distensão de O-CH_3 presente no biodiesel
1742	Distensão do grupo carbonilo éster C=O presente no biodiesel

Uma vez que não existe nenhum pico que permaneça constante nos 2 espectros, não é possível realizar a calibração baseada na razão entre alturas de 2 picos diferentes. Assim, optou-se pela melhor aproximação utilizando um só pico, sendo o seu corte realizado em duas bases. A Tabela 27 apresenta os pormenores relativos às retas obtidas, apresentadas na Figura 41, 42 e 43.

Tabela 27 - Retas de calibração obtidas para quantificação de biodiesel (% m/m) na mistura com petrodiesel.

Número de onda (cm ⁻¹)	Zonas de corte - 2 bases		Equação da reta	r^2
1170	1559,2	797,4	$y=0,0036x+0,2276$	0,997
1436	1559,2	797,4	$y=0,0089x+0,0556$	0,997
1742	1845,5	1628,6	$y=0,0165x+0,0655$	0,994

Figura 41 - Reta de calibração obtida pela variação da intensidade do pico de absorção a 1170 cm⁻¹ em misturas de biodiesel com petrodiesel.Figura 42 - Reta de calibração obtida pela variação da intensidade do pico de absorção a 1436 cm⁻¹ em misturas de biodiesel com petrodiesel.Figura 43 - Reta de calibração obtida pela variação da intensidade do pico de absorção a 1742 cm⁻¹ em misturas de biodiesel com diesel.

6.3.4.2. Validação

Utilizando as amostras preparadas para validação, obteve-se os resultados apresentados na Tabela 28.

Tabela 28 - Resultados obtidos para a concentração mássica de biodiesel na mistura com petrodiesel obtido pelas 3 retas de calibração (1170, 1436 e 1742 cm^{-1})

Amostra	Concentração de biodiesel (%)						
	Mistura	FT-IR					
		1170 cm^{-1}	Variação (%)	1436 cm^{-1}	Variação (%)	1742 cm^{-1}	Variação (%)
1	7,6	4,1	45,9	2,9	61,2	3,6	53,2
2	24,6	23,9	2,7	22,9	6,7	23,7	3,8
3	43,4	43,1	0,8	42,2	2,9	43,8	1,0
4	62,3	61,4	1,4	61,1	1,9	63,5	2,0
5	71,7	69,5	3,1	68,8	4,0	71,3	0,5
6	81,1	80,3	1,0	79,6	1,9	81,3	0,2

Comparando os resultados obtidos por cada reta, conclui-se que a melhor aproximação é alcançada com a reta que relaciona a altura do pico do grupo carboxilo (1742 cm^{-1}) presente no biodiesel com a concentração do mesmo na mistura. Uma vez que este pico está presente também no óleo vegetal, seria possível também quantificá-lo por este método. A banda selecionada é também utilizada por vários autores na deteção de biodiesel, mas não na monitorização da metanólise (Alexandre et al. 2012; Chien et al. 2009). Verificou-se mais uma vez uma elevada imprecisão na determinação de percentagens mássicas de biodiesel mais reduzidas. Para alcançar uma maior precisão nestes valores seria necessário criar uma reta de calibração específica para esta gama de valores, uma vez que nem sempre se verifica a mesma proporcionalidade linear entre a concentração e a absorvância em toda a extensão da gama de concentrações, segundo a lei de Lambert-Beer.

A Figura 44 apresenta a relação entre valores reais da concentração mássica de biodiesel e os obtidos pela reta de calibração utilizando o pico aos 1742 cm^{-1} .

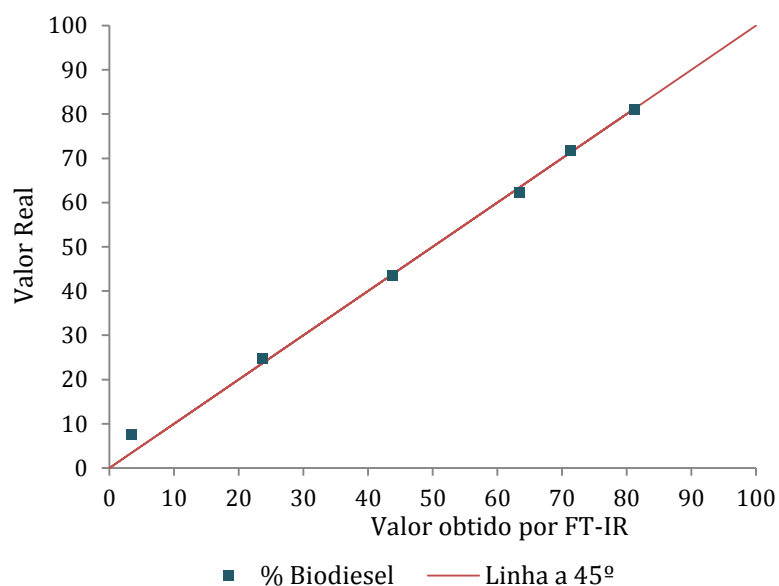


Figura 44 - Relação entre os valores reais e os obtidos por espectroscopia de infravermelho na deteção da concentração mássica de biodiesel na mistura com petrodiesel.

Tanto pela análise da Tabela 28 como da Figura 44 verifica-se uma elevada correlação entre os valores reais de percentagem mássica de biodiesel na mistura e os obtidos por espectroscopia de infravermelho. No entanto, a falta de precisão a menores percentagens mássicas torna-se um problema quando o que interessa a nível comercial é avaliar se a percentagem de biodiesel no petrodiesel, que deve ser inferior a 7% (V/V).

7. Conclusões

Neste trabalho foi estudado o método de espectroscopia de infravermelho para controlo da qualidade de biodiesel. Foi desenvolvido um método de fácil operação, rápido e economicamente atrativo, capaz de quantificar biodiesel em misturas com óleo e com o petrodiesel assim como para monitorização da conversão ao longo do processo produtivo, através de transesterificação.

Para calibração do método realizou-se uma comparação dos resultados obtidos com o método de cromatografia gasosa. Na determinação da pureza do biodiesel (teor de FAME) o método e calibração desenvolvida com base em amostras retiradas ao longo da reação de transesterificação em oposição ao método baseado em misturas de óleo vegetal (matéria-prima) com biodiesel foi o mais fiável. Após análise de diferentes regiões do espectro, a quantificação da altura do pico de absorção localizado aos 1097 cm^{-1} presente no espectro do óleo vegetal (óleo de girassol neste caso) que representa a distensão da ligação $\text{O-CH}_2\text{-C}$ foi o que permitiu os melhores resultados. Adotando este método foi possível realizar a quantificação de ésteres metílicos presentes no biodiesel com uma precisão que varia entre 97,4–99,9% para concentrações superiores a 20% (m/m). Deste modo, é possível utilizar a espectroscopia de infravermelho em substituição da cromatografia gasosa na quantificação de FAME presente no biodiesel, ao longo da reação.

No caso da determinação de massa de biodiesel presente em petrodiesel, adotando o mesmo método de calibração, o pico de absorção presente no espectro do biodiesel que permitiu melhores resultados foi o localizado aos 1742 cm^{-1} , que representa a distensão do grupo carboxilo (C=O) presente no biodiesel, e que permite alcançar o objetivo com uma precisão ente 96,2–99,8% para concentrações superiores a 20%.

De um modo geral a espectroscopia de FT-IR demonstrou ser um método válido para o controlo da qualidade do biodiesel, sem que seja necessário a manipulação das amostras, demonstrando uma elevada correlação com o método de cromatografia gasosa, método de referência da legislação atual (EN14214).

8. Desenvolvimentos Futuros

A aplicação da espectroscopia de infravermelho demonstrou ser um método válido para o controlo da qualidade de biodiesel. No entanto há ainda um grande caminho a percorrer neste campo de estudo.

Contribuições para o aumento do conhecimento nesta área incluem a monitorização do processo de produção de biodiesel considerando algumas alterações. As alterações podem ser realizadas a nível da monitorização da transesterificação com uma matéria-prima diferente, por via etílica ou alteração das condições da reação (catalisador, temperatura, entre outros).

Na aplicação deste método analítico, é também muito importante o método de calibração utilizado, pelo que há também um grande interesse em encontrar o método que permite obter os melhores resultados, uma vez que têm já vindo a ser estudados o método não linear de CLS (*Classical Least Squares*), ANN (*Artificial Neural Network*) e PLS (*Partial Least Squares*) tal como descrito na revisão bibliográfica. Tal como se concluiu, desenvolver o método de calibração considerando duas zonas de diferente linearidade, entre a absorvância e a concentração, pode dar origem a melhores resultados, pelo que o seu estudo se pode revelar como sendo muito importante.

As manipulações no espectro são também uma variável importante no desenvolvimento de um método de quantificação preciso, pelo que o estudo de deconvolução dos espectros ou separação de picos de absorção sobrepostos, poderiam ter impactes significativos no desenvolvimento/otimização desta área de estudo.

Bibliografia

- Alexandre, A.M.R.C., A.M.A. Dias, I.J. Seabra, A.A.T.G. Portugal, H.C. de Sousa, and M.E.M. Braga. 2012. "Biodiesel Obtained from Supercritical Carbon Dioxide Oil of *Cynara Cardunculus* L." *The Journal of Supercritical Fluids* 68: 52–63.
- Alquist, Ron, and Lutz Kilian. 2010. "What Do We Learn from the Price of Crude Oil Futures?" *Journal of Applied Econometrics* 25 (4): 539–573.
- Alves, Arminda. 2009. *Módulo de Métodos Instrumentais de Análise - Apontamentos Teóricos*; Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto.
- Antolín, G., F. V. Tinaut, Y. Briceño, V. Castaño, C. Pérez, and A. I. Ramírez. 2002. "Optimisation of Biodiesel Production by Sunflower Oil Transesterification." *Bioresource Technology* 83: 111–114.
- "APPB." 2014. Acedido a 18 de Maio. http://www.appb.pt/index.php?text_id=2.
- Aryee, Alberta N.A., Frederik R. van de Voort, and Benjamin K. Simpson. 2009. "FTIR Determination of Free Fatty Acids in Fish Oils Intended for Biodiesel Production." *Process Biochemistry* 44 (4): 401–405.
- Bailer, J., and K. de Huber. 1991. "Determination of Saponifiable Glycerol in 'Bio-Diesel.'" *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry* 340: 186.
- Bajpai, Divya, and V. K. Tyagi. 2006. "Biodiesel: Source, Production, Composition, Properties and Its Benefits." *Journal of Oleo Science* 55: 487–502.
- "Biofuels Legislation in Europe." 2014. Acedido a 16 de Maio. Disponível em: <http://www.biofuelstp.eu/legislation.html>.
- Bradshaw. 1941. "Preparation of Detergents US Patent 2 360 844 (1941)."
- Charles, Chris, Ivetta Gerasimchuk, Richard Bridle, Tom Moerenhout, Elisa Asmelash, and Tara Laan. 2013. "Biofuels - at What Cost?" *International Institute for Sustainable Development*.
- Chen, He, Baoxiang Peng, Dezheng Wang, and Jinfu Wang. 2007. "Biodiesel Production by the Transesterification of Cottonseed Oil by Solid Acid Catalysts." *Frontiers of Chemical Engineering in China* 1 (1): 11–15.
- Chien, Yi-Chi, Mingming Lu, Ming Chai, and F. James Boreo. 2009. "Characterization of Biodiesel and Biodiesel Particulate Matter by TG, TG–MS, and FTIR." *Energy & Fuels* 23 (1): 202–206.
- Demirbas, Ayhan. 2008. "Biodiesel" *Springer London*.

- Dias, Joana M., Maria C.M. Alvim-Ferraz, and Manuel F. Almeida. 2008. "Comparison of the Performance of Different Homogeneous Alkali Catalysts during Transesterification of Waste and Virgin Oils and Evaluation of Biodiesel Quality." *Fuel* 87 (17-18): 3572–3578.
- Dubé, Marc A., Sheng Zheng, David D. McLean, and Morris Kates. 2004. "A Comparison of Attenuated Total Reflectance-FTIR Spectroscopy and GPC for Monitoring Biodiesel Production." *Journal of the American Oil Chemists' Society* 81 (6) (June): 599–603.
- "Fossil Fuels | EESI." 2014. Acedido a 8 de Junho.
Disponível em: <http://www.eesi.org/topics/fossil-fuels/>
- Hartman, L. 1980. "Processo de Extração Dos Oleos Vegetais Para Obtenção de Combustíveis." *Brazilian Patent PI 800 37 39*.
- Hill, Jason, Erik Nelson, David Tilman, Stephen Polasky, and Douglas Tiffany. 2006. "Environmental, Economic, and Energetic Costs and Benefits of Biodiesel and Ethanol Biofuels." *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*.
- Holler, Skoog, and Crouch. 2007. *Principles of Instrumental Analysis*. Editado por Thomson. ISBN-10: 0495015245.
- "IEA - Map Energy Indicators." 2014. Acedido a 19 de Maio.
Disponível em: http://www.iea.org/country/map_indicators/
- "International Energy Statistics - EIA." 2014. Acedido a 19 de Maio.
Disponível em: <http://www.eia.gov/cfapps/ipdbproject/>
- Jasco. 2010. "Fourier Transform Infrared Spectrometer - Hardware/Function Manual."
- Knothe, Gerhard. 2006. "Analyzing Biodiesel: Standards and Other Methods." *Journal of the American Oil Chemists' Society* 83 (10): 823–833.
- Lôbo, Ivon Pinheiro, and Sérgio Luis Costa Ferreira. 2009. "Biodiesel: parâmetros de qualidade e métodos analíticos." *Quim. Nova* 32 (6): 1596–1608.
- Mahamuni, Naresh N., and Yusuf G. Adewuyi. 2009. "Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) Method To Monitor Soy Biodiesel and Soybean Oil in Transesterification Reactions, Petrodiesel–Biodiesel Blends, and Blend Adulteration with Soy Oil." *Energy & Fuels* 23 (7): 3773–3782.
- Mittelbach, Martin, and Claudia Remschmidt. 2006. *Biodiesel - A Comprehensive Handbook*. *Biotechnology Journal*. Vol. 1.

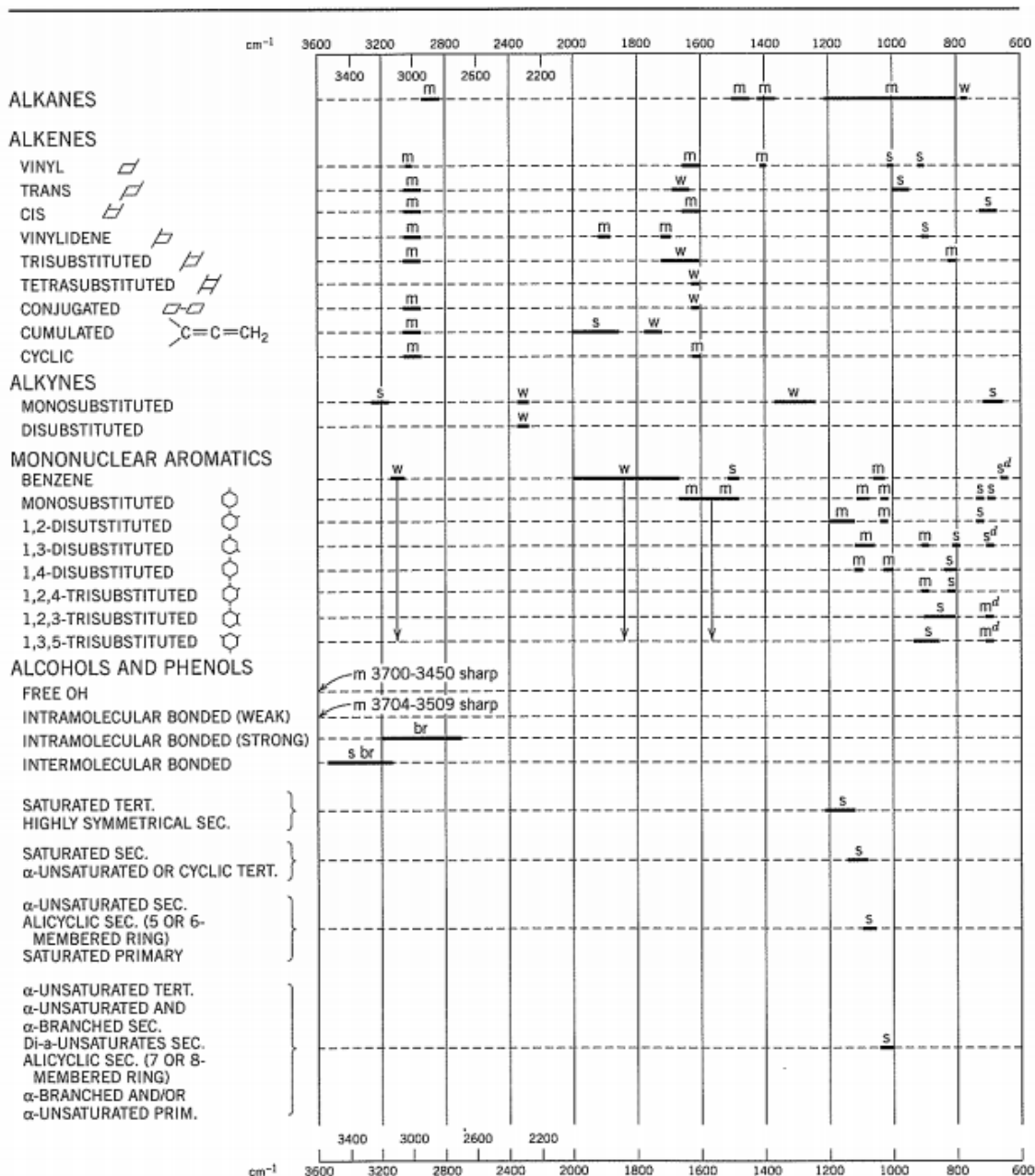
- Mumtaz, M W, A Adnan, Z Mahmood, H Mukhtar, M Danish, and Z Ahmad. 2012. "Biodiesel Production Using Eruca Sativa Oil: Optimization and Characterization." *Pakistan Journal of Botany* 44 (3): 1111–1120.
- Noureddini, H.; Zhu D.; 1997. "Kinetics of Transesterification of Soybean Oil." *Journal of the American Oil Chemists' Society*: 1457–1463.
- Oliveira, Jefferson S., Rafael Montalvão, Leila Daher, Paulo A.Z. Suarez, and Joel C. Rubim. 2006. "Determination of Methyl Ester Contents in Biodiesel Blends by FTIR-ATR and FTNIR Spectroscopies." *Talanta* 69 (5): 1278–1284.
- Pavia, Donald, Gary Lampman, George Kriz, and James Vyvyan. 2008. "Introduction to Spectroscopy" 4ª Edição; Cengage Learning; ISBN-13:978-0-495-11478-9.
- Pryde, E. H. 1984. "Vegetable Oils as Fuel Alternatives — Symposium Overview." *Journal of the American Oil Chemists Society* 61 (10): 1609–1610.
- Ragauskas, Arthur J, Charlotte K Williams, Brian H Davison, George Britovsek, John Cairney, Charles A Eckert, William J Frederick, et al. 2006. "The Path Forward for Biofuels and Biomaterials." *Science (New York, N.Y.)* 311 (5760) : 484–9.
- Schwab, A.W., M.O. Bagby, and B. Freedman. 1987. "Preparation and Properties of Diesel Fuels from Vegetable Oils." *Fuel* 66 (10) : 1372–1378.
- Silverstein, Robert M., and Francis X. Webster. 1996. *Spectrometric Identification of Organic Compounds*. Sixth Eedi. John Wiley & Sons, Inc.
- Soares, Itânia P., Thais F. Rezende, Renzo C. Silva, Eustáquio Vinícius R. Castro, and Isabel C. P. Fortes. 2008. "Multivariate Calibration by Variable Selection for Blends of Raw Soybean Oil/Biodiesel from Different Sources Using Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) Spectra Data." *Energy & Fuels* 22 (3): 2079–2083.
- Stuart, Barbara. 2004. "Infrared Spectroscopy - Fundamentals and Applications."; *Analytical Techniques in the Science*; ISBN: 978-0-470-85428-0.
- Stuart, Barbara, Bill George, and Peter McIntyre. 1996. *Modern Infrared Spectroscopy*. Edited by David J. Ando. John Wiley & Sons Ltd.
- Tariq, Muhammad, Saqib Ali, Fiaz Ahmad, Mushtaq Ahmad, Muhammad Zafar, Nasir Khalid, and Mir Ajab Khan. 2011. "Identification, FT-IR, NMR (1H and 13C) and GC/MS Studies of Fatty Acid Methyl Esters in Biodiesel from Rocket Seed Oil." *Fuel Processing Technology* 92 (3): 336–341.
- Tester, Jefferson W., Elisabeth M. Drake, Michael J. Driscoll, Michael W. Golay, and William A. Peters. 2005. "Sustainable Energy: Choosing Among Options"; *MIT Press*; ISBN-13: 978-0262017473.

- University, Indiana. 2014. "Fat and Why It Matters." Acedido a 23 de Maio.
Disponível em: <http://www.indiana.edu/>.
- Vaclav Smil. 1994. "Energy in World History"; *Westview Press*; ISBN-13: 9780813319025
- Van Gerpen, J. 2004. "Biodiesel Production Technology: Subcontractor Report for August 2002-January 2004."; *Technical Information Center Oak Ridge Tennessee*.
- Vertès, Alain A., Nasib Qureshi, Hans P. Blaschek, and Hideaki Yukawa. 2010. "Biomass to Biofuels: Strategies for Global Industries"; *Wiley*; ISBN: 978-0-470-51312-5.
- Wang, R. 1998. "Development of Biodiesel Fuel"; *Taiyangneng Xuebao* 9: 434–436.
- Ziejewski, Mariusz, Kenton R. Kaufman, A. W. Schwab, and E. H. Pryde. 1984. "Diesel Engine Evaluation of a Nonionic Sunflower Oil-Aqueous Ethanol Microemulsion." *Journal of the American Oil Chemists Society* 61 (10): 1620–1626.

Anexos

Anexo A – Absorção de radiação infravermelho

Tabela A.1. – Absorções características de cada grupo – Espectroscopia de Infravermelho (Silverstein and Webster 1998).



* Absorptions are shown by heavy bars. s = strong, m = medium, w = weak, sh = sharp, br = broad. Two intensity designations over a single bar indicate that two peaks may be present.

^b May be absent.

^c Frequently a doublet.

^d Ring bending bands.

Tabela A.1 (continuação). – Absorções características de cada grupo – Espectroscopia de Infravermelho
(Silverstein and Webster 1996).

	3600	3200	2800	2400	2000	1800	1600	1400	1200	1000	800	600
ACETALS									s			
"KETALS"									s			
ETHERS									s			
ALIPHATIC									s	m		
AROMATIC (ARYL —O—CH ₂)							s		s	m		
VINYL									m		m	m
OXIRANE RING									m			
PEROXIDES (ALKYL AND ARYL)									m			
PEROXIDES (ACYL AND AROYL)									m			
CARBONYL COMPOUNDS												
KETONES ^b							s			m		
DIALKYL (—CH ₂ COCH ₂ —)							s		s			
AROMATIC (CONJ)							s		s			
ENOL OF 1,3-DIKETONE							s		s			
α-HYDROXY ARYL KETONE							s		s			
ALDEHYDES ^b												
ALKL							s		m			
AROMATIC (CONJ)							s		m			
CARBOXYLIC ACIDS ^c												
DIMER ^c							s		m		m	
CARBOXYLATE ION							s		m			
ESTERS												
FORMATES							s		s			
ACETATES							s		s			
OTHER UNCONJ ESTERS							s		s			
CONJUGATED ESTERS							s		s			
AROMATIC ESTERS							s		s	m		

^a Three bands, sometimes a fourth for ketals, and a fifth band for acetals.

^b Conjugated aliphatic examples show C=O stretch at virtually the same position as aromatic structures.

^c Conjugated examples show C=O stretch at lower wavenumbers (1710–1680 cm⁻¹). The O—H stretch (3300–2600 cm⁻¹) is very broad.



Anexo B – Retas de calibração obtidas de misturas de óleo de soja com biodiesel

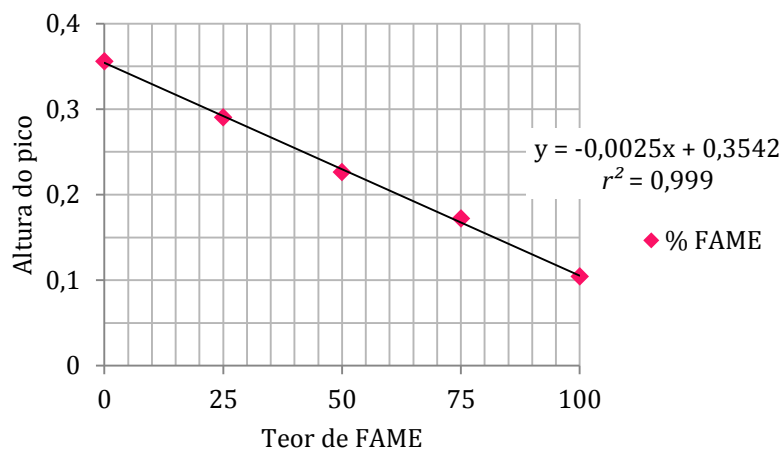


Figura B1 - Reta de calibração obtida pela variação da intensidade do pico de absorção a 1097 cm⁻¹, considerando 1 base de referência

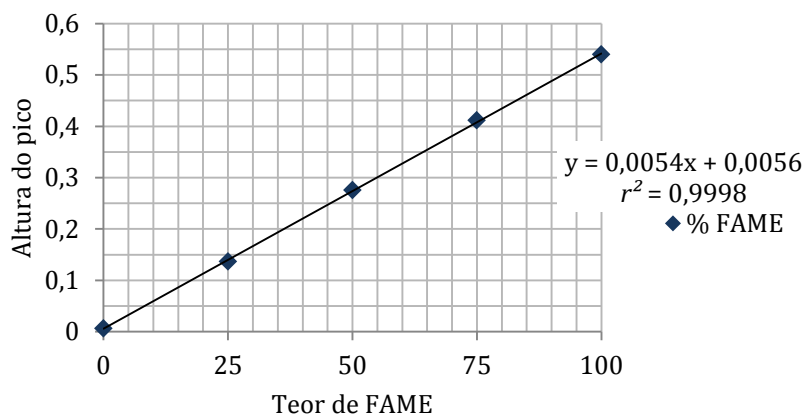


Figura B2 - Reta de calibração obtida pela variação da intensidade do pico de absorção a 1196 cm⁻¹, considerando 1 base de referência

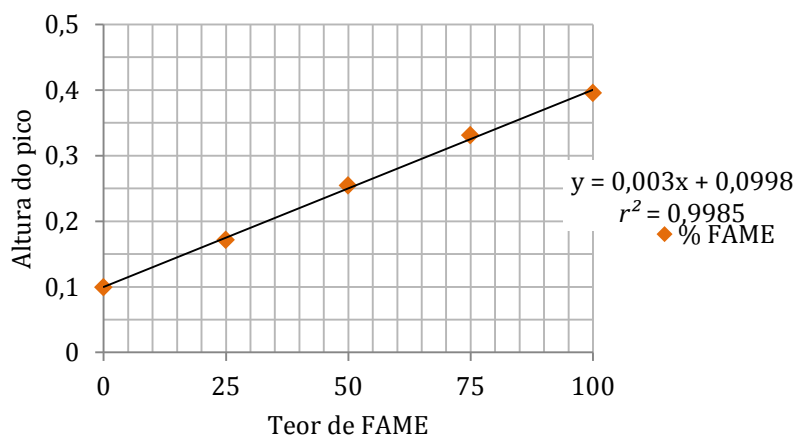


Figura B3 - Reta de calibração obtida pela variação da intensidade do pico de absorção a 1436 cm⁻¹, considerando 1 base de referência

Anexo C - Retas de calibração obtidas pela variação de teor de FAME ao longo do tempo dos 3 ensaios de transesterificação

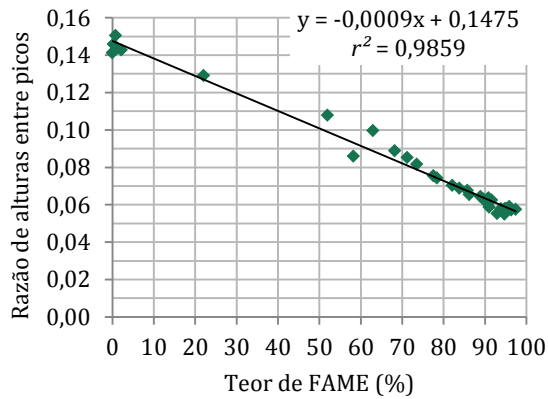


Figura C1 - Reta de calibração obtida pela variação da intensidade do pico de absorção a 965 cm^{-1} , considerando 1 base de referência.

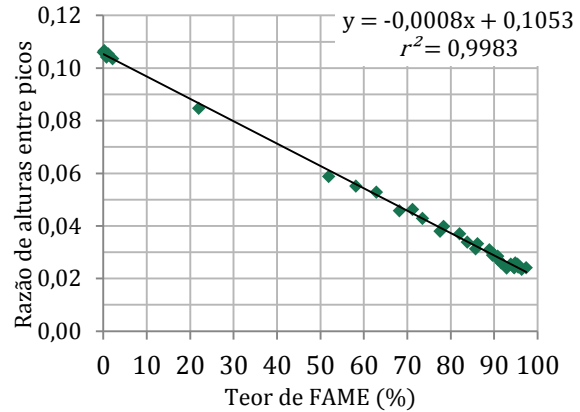


Figura C2 - Reta de calibração obtida pela variação da intensidade do pico de absorção a 965 cm^{-1} , considerando 2 bases de referência.

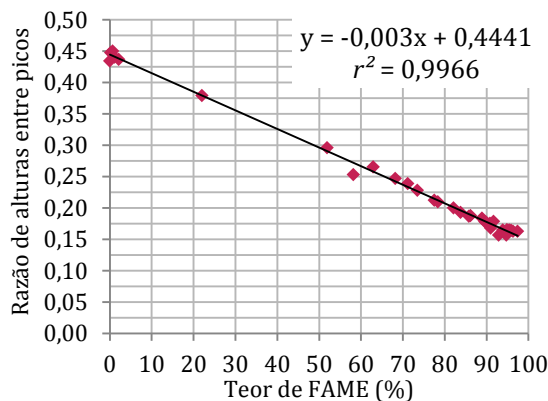


Figura C3 - Reta de calibração obtida pela variação da intensidade do pico de absorção a 1097 cm^{-1} , considerando 1 base de referência.

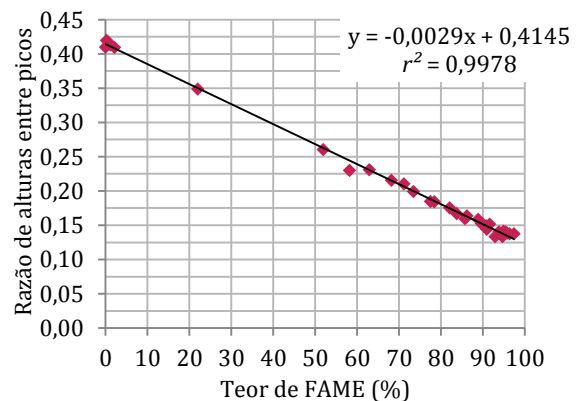


Figura C4 - Reta de calibração obtida pela variação da intensidade do pico de absorção a 1097 cm^{-1} , considerando 2 bases de referência.

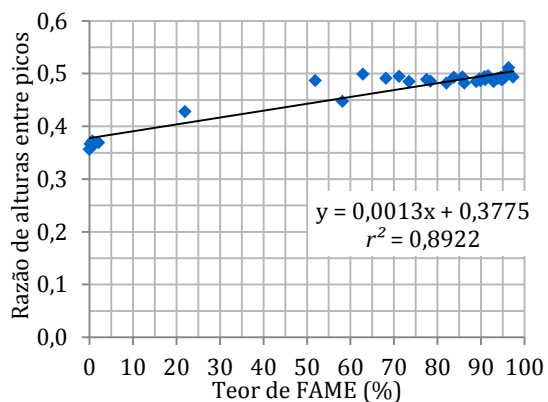


Figura C5 - Reta de calibração obtida pela variação da intensidade do pico de absorção a 1196 cm^{-1} , considerando 1 base de referência.

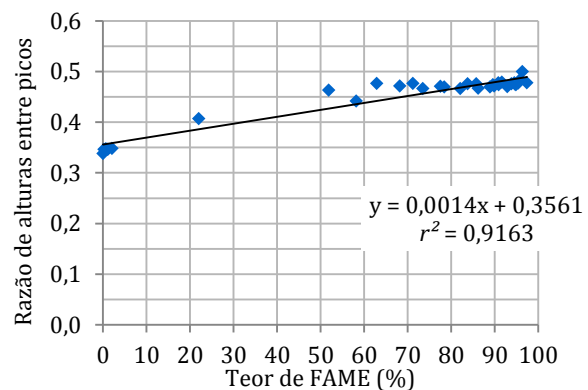


Figura C6 - Reta de calibração obtida pela variação da intensidade do pico de absorção a 1196 cm^{-1} , considerando 2 bases de referência.

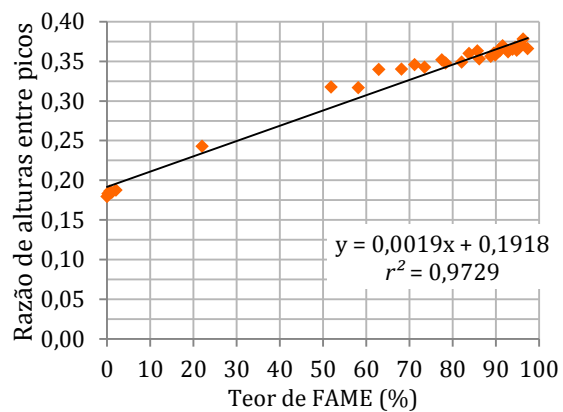


Figura C7 - Reta de calibração obtida pela variação da intensidade do pico de absorção a 1436 cm⁻¹, considerando 1 base de referência

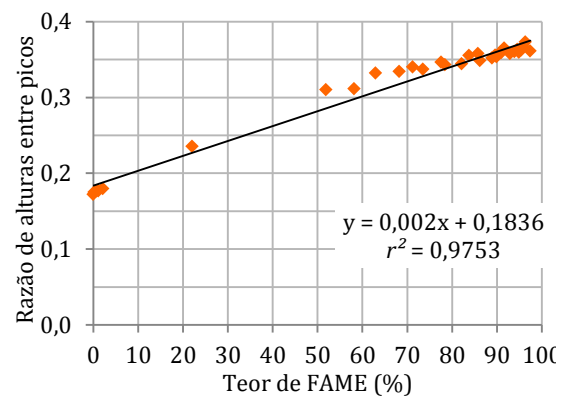


Figura C8 - Reta de calibração obtida pela variação da intensidade do pico de absorção a 1436 cm⁻¹, considerando 2 base2 de referência